Über die Bildung von Isomeren bei sekundären Keton-Hydrazonen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Waldemar Buchner

aus Marktredwitz / Bayer. Ostmark

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Mai 1937.

Buchdruckerei Robert Windsheimer, Erlangen-Bruck.
1937

1937/339

Referent: Geheimer Regierungsrat Prof. Dr. M. Buſch
Dekan: Prof. Dr. J. Schwemmle

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

IN DANKBARKEIT
meiner lieben Mutter

Inhaltsangabe.

Seite

I. Theoretiſcher Teil 5

II. Praktiſcher Teil:

A. Verſuche zur Darſtellung von Hydrazonen einiger Ketohydrazone. 13

1. m-Nitrobenzalphenacylhydrazon 13

a) „ und o-Tolylhydrazin 13

b) „ und Methylphenylhydrazin . . 16

c) „ und Benzylphenylhydrazin . . 22

d) „ und p-Nitrophenyl-N-Methyl-hydrazin 28

2. Umlagerung des m-Nitrobenzalphenacylhydrazons 30

a) umgelagertes Keton und p-Nitrophenyl-N-Methylhydrazin . 31

b) „ „ und Phenylhydrazin 32

c) „ „ und Methylphenylhydrazin 32

3. p-Nitrobenzalphenacylhydrazon 33

a) „ und Methylphenylhydrazin . . 33

b) Kondenſation durch Schmelze 33

c) Umlagerung des p-Nitrobenzalphenacylhydrazons 34

4. p-Chlorbenzalphenacylhydrazon und Methylphenylhydrazin . . 34

5. o-Oxybenzalphenacylhydrazon 35

6. Benzalphenacylhydrazon 36

B. Darſtellung von Hydrazonen anderer Ketone mit den gleichen Hydrazinen wie unter A 38

1. m-Nitroacetophenon

a) „ und Methylphenylhydrazin 38

b) „ und Benzylphenylhydrazin 39

2. m-Aminoacetophenon 40

3. Acetyl-m-Aminoacetophenon-methylphenylhydrazon 40

4. m-Nitrophenacyl-p-toluidin-methylphenylhydrazon 41

5. Phenacyl-methyl-anilin 44

Theoretiſcher Teil.

M. Buſch und Mitarbeiter berichteten im Jahre 1924[1]), daß es ihnen gelungen ſei, erſtmals iſomere Hydrazone in der Phenacylaminreihe darzuſtellen. Frühere Verſuche[2]), das ſtereoiſomere Auftreten primärer Hydrazone von Phenacylaminen zu beweiſen, waren immer negativ verlaufen.

Wenn für die eine der dabei entſtandenen Formen die normale Hydrazon-Konfiguration, die Syn-Form, angenommen wurde, nämlich:

I. $C_6H_5 \cdot C(=N \cdot NH \cdot R) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot R'$

ſo ſtanden für die zweite Form noch drei Möglichkeiten zur Diskuſſion:

II. $C_6H_5 \cdot C(=N \cdot NHR) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot R'$

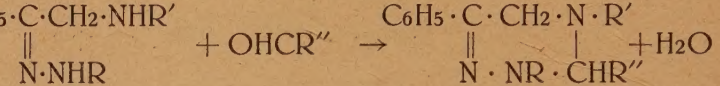
III. $C_6H_5 \cdot C(-NH \cdot NHR)=CH \cdot NHR'$

IV. $C_6H_5 \cdot CH(-N=NR) \cdot CH_2NHR'$

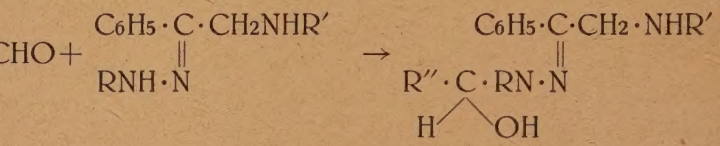
Die Formelbilder I und II würden den von *Hantzſch* und *Werner*[3]) entwickelten Theorien entſprechen. III und IV im Sinne einer Desmotropie, waren aber ebenfalls nicht von der Hand zu weiſen, da einerſeits häufig ſchon ein Wandern des Methylen-Waſſerſtoffs beobachtet worden war (III), andererſeits aber Hydrazone auch durch Kupplung von Verbindungen die eine Methylengruppe enthalten, mit Diazoniumſalzen dargeſtellt worden ſind (IV). Während bis jetzt nur eine Konfigurationsbeſtimmung in dem Sonderfall der Hydrazone der Dithiokohlenſäureeſter erbracht werden konnte[4]) — gelang *Buſch* auf Grund

1) Buſch, Friedenberger, Tiſchbein, B **57**, II, 1783.
2) Buſch und Hefele, J. p. Ch. **83**, 425.
3) B XXIII, I, 11; Werner, Lehrb. d. Stereochem.
4) Buſch, B **45**, 73; J. p. Ch. (2) **93**, 25 u. 339.

der erwähnten Versuche mit seinen Schülern, diese Beweisführung nunmehr auch für primäre Hydrazone von Phenacylaminen[5]). Er fand, daß die eine Form mit Aldehyden in glatter Reaktion Wasser abspaltet und ein Triazinderivat bildet:

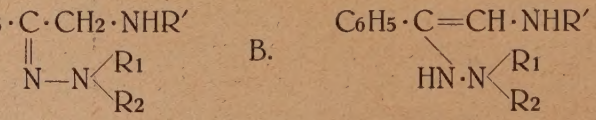


Die andere Form hingegen liefert mit Aldehyden keine Triazine: hier findet eine der Aldol-Kondensation ähnliche Reaktion statt:



Es war also Desmotropie entsprechend den Formeln I und III nicht möglich, denn dann hätten ja beide Formen zu Triazinderivaten kondensieren müssen. Der Fall IV trifft ebenfalls nicht zu, weil hier kein aldolähnliches Anlagerungsprodukt hätte auftreten können. Die Azoform kommt auch deswegen nicht in Betracht, weil keines der Isomeren der Hydrierung zugänglich ist; eine Azoverbindung der Formel IV aber sollte leicht Wasserstoff aufnehmen. Außerdem aber sind desmotrope Körper nicht so stabil, wie die aufgefundenen Isomeren. Es konnte sich also nur um Stereoisomerie nach I und II im Sinne der *Hantzsch-Werner*'schen Theorie handeln.

Eine starke Stütze für diesen Beweis war die Auffindung von sekundären Hydrazonen der Phenacylamine im Jahre 1931[6]). Keine der beiden Formen reagiert mehr mit Aldehyden, weshalb Desmotropie im Sinne der Formeln

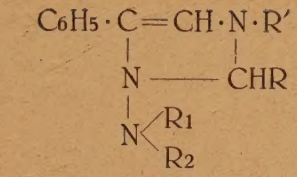


auch hier ausscheidet, denn bei B hätte mit Aldehyden Biazolbildung erfolgen müssen im Sinne der Formel C

---

5) B 57, II, 1783.

6) Busch, Wesely und Küspert, B 64, II, 1589.

C. 

Es ſteht daher feſt, daß es ſich bei den zwei Formen der primären und ſekundären Phenacylaminhydrazone um Stereoiſomerie handelt, wobei im Fall der primären Hydrazone zwiſchen Syn- und Anti-Form genau unterſchieden werden kann. Die Syn-Formen ſchmelzen höher als die Anti-Formen, und ſind auch ſchwerer löslich als dieſe.

E. Wedekind wies erſtmalig die Racembildung bei optiſch aktiven Verbindungen des fünfwertigen Stickſtoffs nach[7]), ebenſo fand er in einigen Fällen ſogar Autoracemiſation, die z. B. beim Bromid eines ſogen. Aminammoniumſalzes von der Formel

$(CH_3) \cdot (C_6H_5) \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N\,(C_6H_5)\,(CH_3)\,(CH_2 \cdot C_6H_5)\,Br$

beſonders ſtark ausgeprägt iſt.

Bei den Verſuchen zur Darſtellung ſekundärer Hydrazone[8]) machten nun *Buſch* und Mitarbeiter die intereſſante Beobachtung, daß auch bei dieſen Verbindungen des dreiwertigen Stickſtoffs Racembildung möglich iſt: außer den beiden ſtereoiſomeren Formen kann noch eine *dritte, bimolekulare Form* auftreten, die aus je einem Molekül der Syn- und Anti-Form aufgebaut iſt, alſo dem Racemat optiſch aktiver Verbindungen entſpricht. Dieſes Racemat kryſtalliſiert aus der alkoholiſchen Reaktionsflüſſigkeit und geht aus den gebräuchlichen organiſchen Löſungsmitteln unverändert wieder hervor. Man kann es jedoch zerlegen, wenn man ſeine Chloroform-Löſung mit Alkohol verſetzt und langſamem Verdunſten überläßt; der Hauptteil des Racemats wird nun in Form der monomolekularen Iſomeren abgeſchieden, die ſich ſowohl hinſichtlich der Farbe wie auch der Kryſtallform deutlich unterſcheiden. Die ſpaltende Wirkung des Chloroform-Alkohol-Gemiſches beruht auf der verſchiedenen Löslichkeit der Iſomeren. Beim Verdunſten des Chloroforms nimmt die Concentration der Löſung allmählich zu. Iſt ſchließlich

7) B **47**, 2707; 49, 942.

8) Buſch, Weſely und Küſpert, B **64**, II, 1589.

das Löslichkeitsprodukt des schwerer löslichen Hydrazons überschritten, so kryſtalliſiert es aus. Derſelbe Vorgang führt mit fortſchreitender Concentrations-Erhöhung auch zur Abſcheidung der leichter löslichen Form.

Es iſt auch möglich, die bimolekulare Racemat-Form aus den Antipoden aufzubauen. Löſt man gleiche Gewichtsteile der Syn- und der Anti-Form in Benzol, und gibt man dann Petroläther bis zur Trübung zu, ſo beginnt das Racemat ſich abzuſcheiden.

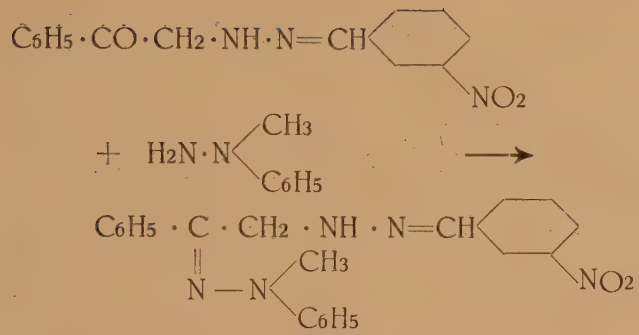
Über Racemate im allgemeinen, alſo auch über ſolche von optiſch aktiven Verbindungen des Kohlenſtoffs, iſt zu ſagen, daß ihr Schmelzpunkt höher oder tiefer liegen kann als die Schmelzpunkte der reinen Konponenten. Im Sonderfall der Hydrazone aber hatte das Racemat immer den höchſten Schmelzpunkt. Ausnahmen ſind bis jetzt nicht bekannt geworden.

Bei allen meinen Verſuchen machte ich die Wahrnehmung, daß die Bildungstendenz ſekundärer Hydrazone der Phenacylamine gering iſt. Wie im praktiſchen Teil einzeln aufgeführt, änderte ich dabei die äußeren Reaktionsbedingungen von Verſuch zu Verſuch, und kam, um Kondenſation zu erzwingen, vom einfachen mehrſtündigen Stehen der Reaktionslöſung bei Zimmertemperatur, über langes Kochen unter Rückflußkühlung, Zuſammenſchmelzen der Komponenten bis zu zweiſtündigem Erhitzen unter Druck im geſchloſſenen Rohr. Racemat-Bildung konnte ich bei keinem der von mir angeſtellten Verſuche beobachten. *E. Schmidt*[9]) ſtellte feſt daß Racemiſierung bei den Hydrazonen der Phenacylamin-Reihe nur dann eintritt, wenn ſekundäre Hydrazine zur Verwendung kommen, die verſchiedene Alkyle am tertiären Stickſtoffatom tragen. Ich habe deshalb nur Hydrazine letztgenannter Art zu meinen Verſuchen herangezogen.

Auffallender Weiſe konnte ich nur in einem einzigen Falle zwei Hydrazon-Formen erhalten, nämlich bei der Kondenſation des m-Nitrobenzalphenacylhydrazons mit Methylphenylhydrazin.

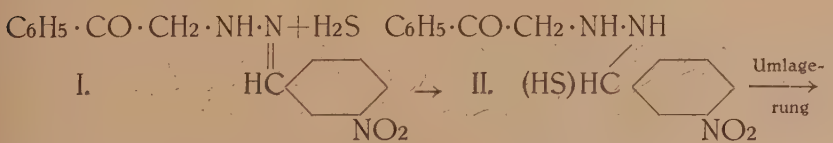
---

9) Diſſertation Erlangen, 1934.

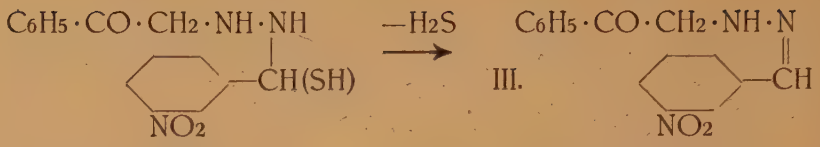


Aber gerade bei diesem Keton und auch bei seiner p-Verbindung, dem p-Nitrobenzalphenacylhydrazon, traten größere Schwierigkeiten auf, wenn sie mit Benzyl-phenyl- und m-Nitrophenyl-N-methylhydrazin condensiert werden sollen. *Busch* und *Foerst*[10]) die das m-Ketohydrazon zum ersten Male darstellten, hatten es bis jetzt zu Kondensationen noch nicht herangezogen. Aus den vielfach variierten Versuchen mit den erwähnten Hydrazinen erhielt ich, meist in beträchtlicher Ausbeute, gelbe Produkte, die bei den verschiedensten Temperaturen, sogar auch oberhalb von 200°, unter Zersetzung schmolzen. Erfahrungsgemäß konnten es also keine Hydrazone sein, die sich beim Schmelzen nicht zersetzen und deren Schmelzpunkte selten sich 200° nähern. Ich untersuchte hierauf die Beständigkeit meiner beiden Ketohydrazone, indem ich sie in Chloroform-Alkohol-Lösung dem Einfluß von Schwefelwasserstoff unterwarf.

Schon früher (loc. cit.) machten *Busch, Friedenberger* und *Tischbein* die interessante Beobachtung, daß Schwefelwasserstoff die niedrigschmelzende β-Form glatt in die höher schmelzende α-Form umlagert, nachdem vorher Mineralsäuren und Essigsäure, in vorsichtiger Weise zur Einwirkung gebracht, dies nicht vermocht hatten. Ich erhielt nun ganz ähnliche Resultate. Jedoch wurden hier die höher schmelzenden Formen des m- und p-Nitrobenzalphenacylhydrazon in die niedriger schmelzenden Formen umgelagert. Vermutlich vollzieht sich der Prozeß unter vorübergehender Anlagerung des Schwefelwasserstoffs:



10) J. p. Ch. **119**; vergl. ferner Busch u. Küspert, J. p. Ch. **144**.

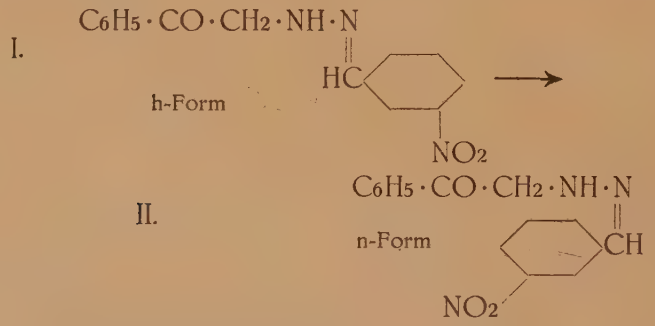


umgelagerte Form

Da die umgelagerte Form nicht oder nur ſchwer kondenſiert, dürfte ihr aus ſteriſchen Gründen die Konfiguration III zukommen.

Durch die Umlagerung des m- und p-Nitrobenzalphenacylhydrazon werden die Verhältniſſe äußerſt kompliziert, die Zahl der möglichen Hydrazon-Iſomeren ſteigt auf ſechs.

Ich verſuchte daher, die umgelagerten Produkte mit Hydrazinen zu kondenſieren, mußte aber feſtſtellen, daß die Reaktionen größtenteils nicht vor ſich gegangen waren, trotz Verwendung von Kondenſationsmitteln. Demnach ſollte der wenn auch ſchwer mit Hydrazonen reagierenden h-Form die Anti-Konfiguration I, dem n-Iſomeren die Syn-Konfiguration III zuerkannt werden. Dem Vorgang würde alſo folgende Gleichung gerecht werden:



denn die umgelagerte Form II (n-Form) dürfte mit Hydrazinen ſchwierig zu kondenſieren ſein infolge des Widerſtandes, der dem Eintritt des Hydrazin-Reſtes durch die Benzal-Gruppe hier entgegengebracht wird. Durch die angedeuteten Verhältniſſe wird das Problem, aufzuklären, unter welchen Bedingungen die Molekülverbindungen (Racemate) der iſomeren Hydrazone auftreten, ſo erſchwert, daß ich die Unterſuchung der Doppelhydrazone des Phenacylhydrazins als wenig geeignete Verſuchsobjekte abbrach.

Hinſichtlich der von *Hantzſch-Werner* poſtulierten 2 Hydra-

zon-Formen blieben faſt alle meine Verſuche erfolglos, ich erhielt immer nur eines der erwarteten Iſomeren. Ich bemühte mich daher, durch Zuſatz eines geeigneten Kondenſationsmittels die Ausbeuten zu erhöhen, um damit möglicherweiſe günſtigere Bedingungen für das Entſtehen der anderen Form zu ſchaffen. Jedoch weder bei den Ketonen der Phenacylamin-Reihe, noch bei anderen wollte mir dies gelingen.

Um das bei der Kondenſation entſtehende Waſſer aus der Reaktion zu entfernen, ſetzte ich dem Gemiſch der Komponenten hygroskopiſch wirkende Subſtanzen zu: Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd. Das erſtere hatte nur geringen Einfluß auf die Ausbeuten, das letztere aber wirkte reſtlos zerſtörend auf die empfindlichen Phenacylamine. Bei einem Blindverſuch ohne Hydrazin, wurden z. B. 0,5 g m-Nitrobenzalphenacylhydrazons faſt völlig zerſetzt; ich fand nur 0,1 g eines kryſtalliſierten Produktes, deſſen Schmelzpunkt bedeutend höher lag als der des Ketons.

Rein katalytiſch wirkende Zuſätze, wie alkoholiſche Salzſäure und Eiseſſig, die bisher erfahrungsgemäß mit gutem Erfolge angewendet worden ſind, zeitigten wechſelnde Ergebniſſe. Als abſolut erfolglos erwies ſich die Anwendung von Borſäure.

Zuletzt wählte ich Chlorzink als Zuſatz, das ſowohl hygroskopiſche als auch ſaure Eigenſchaften in ſich vereint. Es ſcheint ſo zu wirken, daß es die Reaktion vorwiegend in Richtung des ſtabileren Iſomeren lenkt. Bei der Kondenſation des m-Nitroacetophenons mit Benzylphenylhydrazin, wo *König*[11]) angeblich zwei Iſomere des m-Nitroacetophenon-benzylphenylhydrazons erhielt, fand ich nur die bei 85—86° ſchmelzende (n) Form. Was die Ausbeuten anlangt, (ſiehe prakt. Teil), erwies ſich das Chlorzink als ſehr kondenſationsfördernd. Ich ſetzte es den Reaktionsgemiſchen, in Methylalkohol gelöſt, zu. Da es jedoch mit den Ketonen und Hydrazonen Zinkdoppelſalze bildet, die durchweg zwiſchen 200 und 300° ſchmelzen, muß es entfernt werden, was zweckmäßigerweiſe dadurch erreicht wird, daß man es als Ion in Löſung hält. Die Reaktionsflüſſigkeit wird nach dem Abdeſtillieren des Chloroforms mit Alkohol

11) Diſſertation Erlangen, 1935, S. 35.

(sofern sie diesen nicht schon enthält) und Wasser versetzt und conc. Ammoniak zugefügt. Angesichts der Empfindlichkeit von Ketonen und Hydrazonen verbietet sich die Anwendung von Kali- oder Natronlauge.

Zusammenfassung.

1. Die durchweg sehr träge verlaufende Kondensation zwischen Ketonen und sekundären Hydrazinen wird durch Chlorzink katalytisch günstig beeinflußt.
2. Aus den Hydrazonen des Phenacylhydrazons $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N = CHR$ konnten zwar die Doppelhydrazone

$$C_6H_5 \cdot C(=N-NR_2) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N = CHR$$

noch erhalten werden. Die Beurteilung der Konfiguration wird hier jedoch sehr erschwert, da die Monohydrazone schon bei der Kondensation mit sekundären Hydrazinen leicht umgelagert werden

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N(=C(HR)) \longrightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N(=CH-R)$$

und zwar reagiert die umgelagerte Form aus leicht ersichtlichen sterischen Gründen mit Hydrazin nicht oder nur sehr schwer.

3. Ich konnte feststellen, daß die unter 2. angegebene Umlagerung in manchen Fällen auch mit Schwefelwasserstoff durchzuführen ist.
4. Aus folgenden Ketonen: p-Chlorbenzalphenacylhydrazon, m-Nitroacetophenon, Acetyl-m-aminoacetophenon und m-Nitrophenacyl-p-toluidin, habe ich die sekundären Hydrazone erhalten, aber nur in einer Form. Es konnte somit bei diesen Hydrazonen das ursprünglich gestellte Problem der Lösung nicht näher gebracht werden.

Praktiſcher Teil.

A. Verſuche zur Darſtellung von Hydrazonen einiger Ketohydrazone.

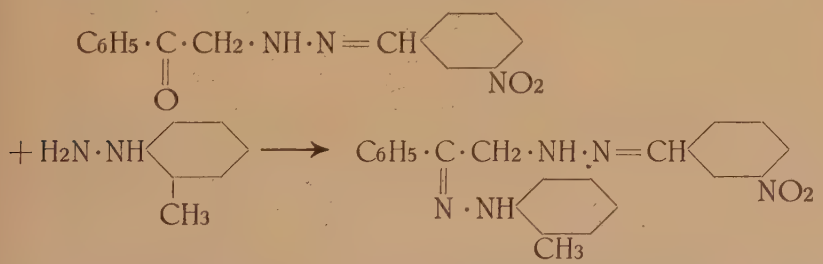
1. m-Nitrobenzalphenacylhydrazon.

a) Kondenſation mit o-Tolylhydrazin.

Das o-Tolylhydrazin wurde zunächſt als Komponente gewählt, da *Buſch, Friedenberger* und *Tiſchbein* bei ihrer grundlegenden Unterſuchung[12]) über primäre Arylhydrazone günſtige Ergebniſſe damit erzielt hatten. So fanden ſie z. B. beim o-Tolylhydrazon des N-Phenacyl-p-aniſidin

$$C_6H_5 \cdot C(=N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$$

n-Form in 50% und h-Form in 50% Ausbeute.



Das Ketohydrazon m-Nitrobenzalphenacylhydrazon erhielt ich unſchwer nach den Angaben von *Buſch* und *Förſt*[13]) aus der alkoholiſchen, ſchwach eſſigſauren Löſung der beiden Komponenten Phenacylhydrazin[14]) und m-Nitrobenzaldehyd.

Bei Darſtellung des Phenacylhydrazins iſt es, um die Ausbeute zu erhöhen, unbedingt notwendig, das Phenacylbromid in abſolutem Alkohol zu löſen. Aus demſelben Grunde iſt es

12) B **57**, II, 1786.

13) J. p. Ch. **119**, S. 295.

14) Buſch und Küſpert, J. p. Ch. **144**, S. 278; Buſch und Förſt, **119**, S. 290.

angebracht, die (loc. cit.) angewandten Mengen (24 g) nicht in einem, sondern in zwei Ansätzen mit Hydrazinhydrat in Reaktion zu bringen. Aus 24 g Phenacylbromid erhielt ich mit gewöhnlichem Alkohol 8 g Phenacylhydrazin, mit absolutem jedoch 12 g Phenacylhydrazin, 1 g mehr als *Först* (loc. cit.), was eine Erhöhung der Ausbeute von 60% auf 66% bedeutet.

α. Anwendung der Hydrazinbase.

Eine ganze Reihe von Versuchen zeigte mir die Nutzlosigkeit der Verwendung der Base selbst. Als einziges krystallisiertes Produkt erhielt ich nur unverändertes Keton zurück.

β. Anwendung des salzsauren Hydrazins.

Die Lösung von 0,6 g m-Nitrobenzalphenacylhydrazon in möglichst wenig Methylalkohol wird mit der gleichen Lösung von 0,4 g o-Tolylhydrazin-hydrochlorid (d. i. ca. 10% Überschuß) umgesetzt und längere Zeit sich selbst überlassen. Nach etwa 4 stündigem Stehen hatte sich die Reaktionsflüssigkeit weinrot gefärbt, und nach 2—3 Tagen waren 0,2 g eines ebenso gefärbten Produktes in drusig-krystallinen Nadeln ausgefallen. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methylalkohol lag der Schmp. bei 161°; Farbe hellrot. Ausbeute ca. 20% der Theorie.

Auch durch Erhöhung des Hydrazin-Überschusses von 10% auf 40% konnte ich keine bessere Ausbeute erhalten, trotzdem ich das Reaktionsgemisch 4 Stunden auf der Schüttelmaschine hatte. Bei diesem Versuch erhielt ich, nachdem ich das Doppel-Hydrazon durch öfteres Dekantieren mit heißem Methylalkohol in Lösung gebracht hatte, einen Rückstand von orangeroter Farbe, Schmp. 244°. Seiner äußerst geringen Menge wegen habe ich das Produkt nicht näher untersucht.

Ein weiterer Versuch, bei dem ich 5 g des Ketons in Chloroform löste, darauf die concentrierte methylalkoholische Lösung von 3,7 g o-Tolylhydrazin-hydrochlorid (d. i. 35% Überschuß) hinzufügte und über Nacht im Dunkeln stehen ließ, zeigte bezüglich der Ausbeute einen etwas besseren Erfolg. Ich erhielt hier 2,5 g des bei 161° C schmelzenden Doppelhydrazons, also ca. 30% der Theorie.

Stickstoffbestimmung:

1,375 mg Sbst.: 0,229 ccm N (21,5°, 729 mm)

$C_{22}H_{21}O_2N_5$ ber.: 18,1% N gef.: 18,6% N.

Bei keinem der Versuche jedoch gelang es mir, ein Isomeres dieses Hydrazons zu erhalten. Nun versuchte ich, nach der Methode von *Emil Fischer*, durch Zusammenschmelzen beider Komponenten, zum Ziel zu kommen.

γ. Zusammenschmelzen der Komponenten.

1 g m-Nitrobenzalphenacylhydrazon und 0,5 g o-Tolylhydrazin-hydrochlorid (10% Überschuß) wurden fein pulverisiert und gemischt. Diese Mischung wurde in einem Reagenzglas im Schwefelsäurebad erhitzt. Bei 100° etwa begann sie zu schmelzen unter gleichzeitiger starker Gasentwicklung. Durch den Geruch sowie durch die Salmiakprobe konnte ich feststellen, daß Ammoniak entstanden war. In diesem Zusammenhang sei auf eine frühere Untersuchung von *Busch*[15]) hingewiesen. Dieser Forscher fand, daß primäre Arylhydrazine mit ihren salzsauren Salzen bei höheren Temperaturen weitgehender Zersetzung unterliegen, in deren Verlauf neben dem Amin auch Stickstoff, Ammonchlorid, und, bei 175°, auch noch Benzol entstehen. Die im oberen, kühlen Teil des Glases kondensierten Wassertröpfchen entfernte ich mit Filtrierpapier. Nach dem Erkalten nahm ich die dunkelrote Schmelze in Chloroform auf und versetzte dann mit dem gleichen Volumen Aethylalkohol. Nachdem ich nun das Chloroform und auch den größten Teil des Alkohols im Vakuum abdestilliert hatte, war ein dunkes Öl entstanden, in dem einige wenige Kryställe zu erkennen waren. Nach vorsichtigem Digerieren mit wenig Äther und nachdem ich das Kölbchen einige Zeit verschlossen hatte stehen lassen, war aus dem Öl ein rotbraun gefärbtes Kryställisat abgeschieden worden, das ungefähr bei 153° schmolz. Durch Sieden mit wenig Alkohol erzielte ich unschwer eine Trennung in ein gelb-braunes, in Alkohol leicht lösliches und in ein rotes, schwer lösliches Produkt. Nach dem Abgießen vom schwer löslichen Rückstand kommt im Filtrat sehr schnell der gelbe Körper zur Abscheidung. Er ist bereits jetzt ganz rein, schmilzt bei 152° und erstarrt bei 150° wieder. Der Rückstand

15) J. p. Ch. 116, 39.

war äußerſt gering und beſtand aus ungelöſten gelben Kryſtallen, welche bei 153° ſchmolzen und deshalb wohl dem Produkt 152° mit zuzurechnen ſind.

Aus dem in den letzten Reaktionsmutterlaugen befindlichen Ölen erhielt ich, nachdem ich mit Äther längere Zeit verſchloſſen hatte ſtehen laſſen, ein zweites Kryſtalliſat, das ich nach dem Abſaugen mit wenig gekühltem Äther wuſch. Die derben, prächtig glänzenden, rubinroten Nadeln kryſtalliſierte ich aus Alkohol um und fand ihren Schmp. bei 168°. Der Körper iſt leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol, ſchwer löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Petrolähter.

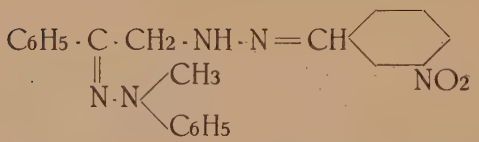
Leider mußte ich feſtſtellen, daß beide Produkte nicht die erwarteten iſomeren Formen des m-Nitrobenzalphenacylhydrazon-o-Tolylhydrazons waren.

Stickſtoffbeſtimmung:
Prod. Schmp. 152°
4,156 mg Sbſt.: 0,617 ccm N (22°, 738 mm)
$C_{22}H_{21}O_2N_5$ ber.: 18,08% N; gef.: 16,68% N
Prod. Schmp. 168°
2,968 mg Sbſt.: 0,523 ccm N (21°, 732 mm)
$C_{22}H_{21}O_2N_5$ ber.: 18,08% N; gef.: 19,1% N

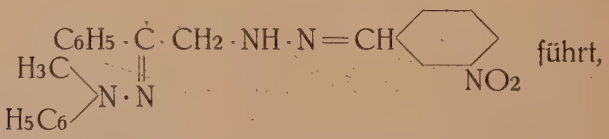
b) Kondenſation von m-Nitrobenzalphenacylhydrazon mit Methylphenylhydrazin.

α. Die Komponenten reagieren in Löſung.

Nachdem die erſte Probe ergeben, daß das Methylphenylhydrazin zu den geſuchten 2 Iſomeren des Doppelhydrazons,



und



führt,

habe ich im Intereſſe der weiteren Arbeiten eine längere Reihe von Verſuchen angeſtellt, um die günſtigſten Bedingungen für

die Kondensation von Phenacylhydrazonen mit sekundären Hydrazinen aufzufinden.

Zu der Lösung von 1,5 g des Ketons in Chloroform werden bei Zimmertemperatur 1,5 g Methylphenylhydrazin (100% Überschuß) gegeben. Eine geringe Menge wieder ausgefallenen Ketons löste ich durch Erwärmen wieder und ließ das Kölbchen ein paar Tage geneigt liegen. Als die Hälfte des Chloroforms abgelaufen war, setzte ich das gleiche Volumen Methylalkohol zu. Nach kurzer Zeit war ein dunkelrosa gefärbter Niederschlag erschienen; ich saugte ihn ab und versetzte das Filtrat vorsichtig mit Wasser. Auf diese Weise erhielt ich insgesamt 4 Fraktionen:

1. Fraktion sintert bei 99°, Schmp. 103—105°
2. „ „ „ 105°, „ 108—109°
3. „ „ „ 98°, „ 100—101°
4. „ „ „ 133°, „ 139°

Fraktionen 1—3 hatten dunkelrosa Färbung, Fraktion 4 war gelblich. Die Niederschläge sind löslich in Benzol, leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer löslich in Methyl- und Äthylalkohol.

Nach dem Umkristallisieren aus Chloroform-Methylalkohol hatten die Fraktionen 1—3 Schmelzpunkte zwischen 108 und 109°. Ich vereinigte sie daher, kristallisierte nochmals um, und fand nun den Schmp. 109°. Feine, verfilzte Nädelchen.

Nach Umkristallisieren aus Alkohol war der Schmp. 151°. Die derben, gelbbräunlich bis schwach violett gefärbten Tafeln und Würfel zeigten prächtige Lichtbrechung.

Aus den letzten Mutterlaugen konnte ich dann noch eine kleine Menge eines Gemisches beider Formen erhalten. Da die n-Form (Schmp. 109°) in Alkohol leichter löslich ist als die h-Form (Schmp. 151°), hatte ich, nach öfterem, vorsichtigem Dekantieren mit wenig warmem Alkohol, die letztere schon ziemlich rein als Rückstand vorliegen.

Stickstoffbestimmung:

h-Form Schmp. 151°

5,371 mg Sbst.: 0,873 ccm N (20°, 737 mm)

$C_{22}H_{21}O_2N_5$ ber.: N = 18,09% gef.: N = 18,28%

n-Form Schmp. 109°

3,155 mg Sbſt.: 0,520 ccm N (23°, 735 mm)

$C_{22}H_{21}O_2N_5$ ber.: N = 18,09 gef.: N = 18,38.

Die h-Form iſt in Chloroform ſpielend leicht löslich, ſchwerer in Alkohol; die n-Form iſt in Alkohol ebenſo leicht löslich als in Chloroform. Beim Trennen beider Formen iſt darauf zu achten, daß nicht zuviel Alkohol auf einmal angewendet wird, und daß auch nicht bis zum Sieden erhitzt werden darf, da der Löslichkeitsunterſchied zwiſchen beiden Formen nur gering iſt.

Molekulargewichtsbeſtimmung des Produkts vom Schmp. 151°:

27,174 mg Sbſt. gaben in Benzol eine Depreſſion von 0,056°.

M = 386 gef. 366.

3. Kondenſation in Löſung unter Verwendung von Kondenſationsmitteln.

Verſuch unter Zuſatz von Eiseſſig.

Aus 2 g m-Nitrobenzalphenacylhydrazon wird eine kalt geſättigte Chloroform-Löſung hergeſtellt und 2 g Methylphenylhydrazin (d. i. 100% Überſchuß), ſowie 1 Tropfen Eiseſſig hinzugefügt. Die Löſung blieb nun zwei Tage verſchloſſen im Dunkeln ſtehen. Die ſchöne weinrote Farbe zeigte an, daß Reaktion erfolgt war. Nach Ablaufen der Hälfte des Chloroforms gab ich das gleiche Volumen Alkohol zu und erhielt als erſte Fraktion faſt 50% (0,9 g) unverändertes Keton zurück. Weiterhin erhielt ich 0,7 g von der n-Form und 0,2 g von der h-Form des Hydrazons.

Geſamtausbeute an Hydrazon: 0,9 g, d. h. 25% der Theorie. Die n-Form war in der 3 fachen Menge angefallen, als die h-Form.

Verſuch unter Zuſatz von alkoholiſcher Salzſäure.

Zu der kalt geſättigten Chloroformlöſung von 1 g des Ketons werden 1 g Methylphenylhydrazin (100% Überſchuß) und 1 Tropfen einer 12%igen alkoholiſchen Salzſäure gefügt. Von einem kleinen Reſt wieder ausgefallenen Ketons ſaugte ich nach 36 ſtündigem Stehen wieder ab und behandelte die Reaktionslöſung wie üblich weiter.

Ich erhielt 0,45 g unverändertes Keton, wiederum alſo nahezu

die Hälfte, zurück, und daneben 0,4 g der n-Form und 0,25 g der h-Form. Die Gesamtausbeute an Hydrazon war also 0.65 g d. h. etwa 32% der Theorie. Hiervon wieder betrug die Ausbeute an n-Form ca. 24%, diejenige an h-Form ca. 8%.

Resultat: Bei Anwendung alkoholischer Salzsäure ist die Ausbeute an Hydrazon besser (32% der Theorie) als bei Anwendung von Eisessig (25% der Theorie). Auch die h-Form wird hier in etwa der doppelten Ausbeute erhalten. Aus den Ölen der letzten Reaktionsmutterlaugen waren keine Krystallisate mehr zur Abscheidung zu bringen.

Ein anderer Versuch, bei dem 2 g m-Nitrobenzalphenacylhydrazon und 2 g Methylphenylhydrazin angewandt wurden, jedoch ohne Zusatz eines Kondensationsmittels, lieferte nach nur 16 stündigem Stehen wieder 1,8 g, d. h. 90% des Ketons unverbraucht zurück.

An Hand zahlreicher weiterer Versuche, die auch hinsichtlich der zur Reaktion gelangenden Hydrazin-Mengen variierten, stellte ich fest, daß auch mehrstündiges (bis zu 8 und 9 Std.) Kochen der Reaktionslösung auf dem Wasserbad keine Verbesserung der Ausbeuten brachte, gleichgültig, ob die Komponenten nun in Chloroform, Alkohol oder in einer, wie immer auch zusammengesetzten Mischung beider Solventien gelöst waren. Im Gegenteil, das m-Nitrobenzalphenacylhydrazon scheint bei längerem Erhitzen der Zersetzung anheimzufallen. Ich fand nämlich bei all diesen Versuchen neben wechselnden Mengen des zitronengelben Ketons, auch andere Produkte von der gleichen zitronengelben Farbe, die jedoch nicht wie dieses, bei 147° unter Zersetzung, sondern bei allen möglichen anderen Temperaturen zwischen 125° und 140° schmolzen und zwar ebenfalls unter Zersetzungserscheinungen. *Busch* und *Först*[16]) die das Keton erstmals darstellten, erhielten es in reiner Form aus Alkohol. Ich versuchte nun, diese Zersetzungsprodukte zu reinigen, in der Annahme, es mit verunreinigtem Keton zu tun zu haben. Wohl stiegen die Schmelzpunkte an, jedoch keines dieser Produkte konnte ich als Keton identifizieren, denn sie schmolzen alle bereits unterhalb von 147°, trotzdem ich sie sehr oft aus Alkohol und auch aus Chloroform-Alkohol und Benzol umkrystallisiert

16) J. p. Ch. 119, 290.

hatte. Nachdem ich dies festgestellt hatte, war mir klar, daß auch durch noch so langes Erhitzen der Reaktionslösung eine Erhöhung der Ausbeute nicht zu erreichen war.

Allgemein aber ist zu sagen, je größer der Überschuß an Hydrazin ist, desto besser werden die Ausbeuten; in der gleichen Richtung wirkt auch eine Verlängerung der Reaktionsdauer.

γ. Kondensation unter Druck.

1 g Keton wird heiß in Chloroform gelöst, mit 1 g Methylphenylhydrazin versetzt und zwei gehäufte Spatel Chlorcalcium hinzugefügt. Die Lösung wird nun im geschlossenen Rohr 6½ Std. lang auf 100° erhitzt.

Nach dem Erkalten und Abgießen der roten Reaktionslösung vom Rückstand des Chlorcalciums erhielt ich

0,27 g n-Form Schmp. 109°
und 0,05 g h-Form Schmp. 151°
zusammen also 0,32 g Hydrazon, d. h. 16% der Theorie.

Die letzten Mutterlaugen der Reaktionslösung waren stark verharzt und ölig und konnten nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Resultat: Im Vergleich zum vorhergehenden Versuch war hier also die Gesamtausbeute um fast 10% gesunken und betrug nur mehr 16% der Theorie. Das nicht in Reaktion getretene restliche Keton konnte ich nicht auffinden; es war unter der Einwirkung von Druck und Temperatur völlig zersetzt worden.

δ. Kondensation unter Verwendung von Chlorzink.

Nachdem die vorausgehenden Versuche, die Kondensation des m-Nitrobenzalphenacylhydrazons mit Methylphenylhydrazin durch Zusatz der gebräuchlichen Kondensationsmittel ergiebiger zu gestalten, keinen befriedigenden Erfolg gezeigt hatten, untersuchte ich auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, welchen Einfluß Chlorzink auf den Reaktionsvorgang hat. Hierzu löste ich das Chlorzink erst in Methylalkohol und setzte es dann in dieser Form der Reaktionslösung zu. Um gleichzeitig die Wirkung besser beobachten zu können, setzte ich folgenden Versuch an.

Die Mischung von 1,5 g Keton in Chloroform und 1,5 g Methylphenylhydrazin (100% Überschuß) teilte ich in drei gleiche

Teile a, b, c, und gab nun, jeweils 2 g, zu der Lösung b Chlorcalcium, zu der Lösung c Chlorzink, während a keinerlei Zusatz erhielt. Der Versuch zeitigte nach ca. 24 stündigem Stehen bei Zimmertemp. und nachdem die Reaktionslösungen in bekannter Weise verarbeitet waren, folgende Resultate:

	a	b mit $CaCl_2$	c mit $ZnCl_2$
Produkt:	0,5 g Keton	0,5 g Keton	0,5 g Keton
	Schmp. 139° z.	n-Form (109°)	n-Form (111°)
	0,4 g	0,12 g	0,36 g
		h-Form (151°)	h-Form (151°)
		sehr wenig	0,15 g
	Rest: Oel	Rest: Oel	Rest: Oel

Hieraus geht klar hervor, daß $ZnCl_2$ einen günstigen Einfluß auf die Kondensation ausübt. Es wurden 0,36 g (53% der Theorie) an n-Form, 0,15 g (22%) an h-Form, zusammen also eine Hydrazon-Ausbeute von 0,5 g (75%) erhalten. Alkoholische Salzsäure liefert 32%, Eisessig 25%, Chlorcalcium unter Druck 19% der Theorie.

ε. Zusammenschmelzen der Komponenten.

1 g feinst pulverisierten m-Nitrobenzalphenacylhydrazons übergoß ich im Reagenzglas mit der Lösung von 1 g Methylphenylhydrazins in Petroläther, um so möglichst gute Durchmischung beider Komponenten zu erzielen, und erhitzte nach dem Verdunsten des Petroläthers im Schwefelsäurebad. Bei 135° schmolz das Gemisch unter Entwicklung von Ammoniak. Das im oberen Teil des Rohres kondensierte Wasser entfernte ich mit Filtrierpapier. Nach dem Erkalten nahm ich die dunkle Schmelze in wenig heißem Chloroform auf, versetzte mit dem 1—1½ fachen Volumen Alkohol und ließ über Nacht geneigt stehen. Ich erhielt dann als 1. Fraktion 0,35 g der n-Form, während die h-Form nur in äußerst geringer Menge entstanden war. Aus der öligen Reaktionsmutterlauge konnte ich, trotz Digerierens mit Äther, auch bei längerem Stehen kein kryställisiertes Produkt mehr erhalten.

Resultat: Die Ausbeute an n-Form war 17,5% der Theorie,

während die an h-Form überhaupt keine nennenswerte Rolle ſpielte.

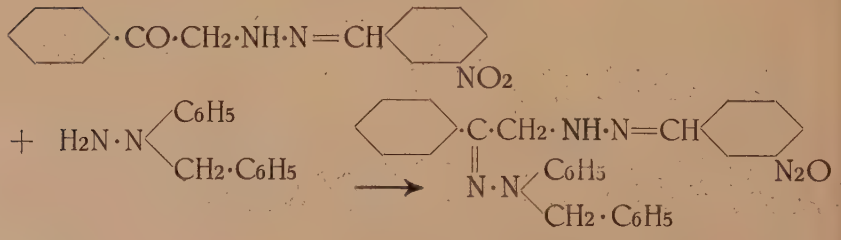
Da ich kein weiteres Produkt mehr finden konnte, nahm ich an, daß die Körper vom Schmp. 109° und 151° tatſächlich die beiden iſomeren Formen des m-Nitrobenzalphenacylhydrazon Methylphenylhydrazons waren. Ich verſuchte nun, durch Syntheſe das Racemat zu erhalten. Je 10 mg n- und h-Form wurden in der Achatſchale feinſt pulveriſiert und gut gemiſcht. Das Gemiſch beider Formen wurde nun im Schwefelſäurebad zuſammengeſchmolzen. Hierbei fand ich folgende Daten:

ſintern bei 101° C klare Schmelze bei 124° C (hellrot). Bei langſamen Abkühlen erſtarrt die Schmelze wieder, um nunmehr bei nochmaligem Erhitzen bei 97° klar zu werden.

Durch Zuſammenſchmelzen iſt alſo die Racematbildung nicht erreicht worden. Der Schmp. 97° liegt unterhalb der Schmelzpunkte beider Formen; er bildet den eutektiſchen Punkt und zeigt ein reines Gemenge beider Formen an. Wäre ein Racemat entſtanden, ſo müßte deſſen Schmelzpunkt auf jeden Fall oberhalb von 151° liegen.

Es blieb nunmehr noch die Möglichkeit, daß die Form Schmp. 151° das fragliche Racemat war. In dieſem Falle mußte es in ſeine beiden Antipoden geſpalten werden können. Ich löſte daher 0,1 g dieſes Körpers in 2 ccm Chloroform, fügte die gleiche Menge Alkohols hinzu, und ließ das Kölbchen über Nacht aufrecht ſtehen. Am Morgen waren die bräunlich-gelben, ſchwach violett ſchimmernden Tafeln vom Schmp. 151° unverändert wieder auskryſtalliſiert.

c) Kondenſation von m-Nitrobenzalphenacylhydrazon mit Benzylphenylhydrazin.



α. Verſuche zur Kondenſation in Löſung.

1. 1,5 g m-Nitrobenzalphenacylhydrazon in Chloroform gelöſt werden mit 1 g Benzylphenylhydrazin verſetzt und 3 Std. lang auf dem Waſſerbad zum Sieden erhitzt. Insgeſamt fielen 95% des Ketons wieder an. Die Kondenſation war alſo unter dieſen Bedingungen kaum vor ſich gegangen. Das Oel der letzten Mutterlaugen lieferte auf Behandeln mit Äther eine äußerſt geringe Menge eines hellgelben kryſtallinen Niederſchlages vom Schmp. 152°, der aber nicht weiter unterſucht werden konnte. Ein weiterer Verſuch, bei welchem ich einen Hydrazin-Überſchuß von 30% anwandte und ebenfalls 3 Std. erhitzte, hatte den gleichen Mißerfolg: ich erhielt faſt das geſamte Keton unverändert wieder zurück.

2. 4 g m-Nitrobenzalphenacylhydrazon werden in möglichſt wenig Chloroform gelöſt, 3 g Benzylphenylhydrazin (10%) und 1 Tropfen Eiseſſig hinzugefügt, und dieſe Löſung wird nun 10 Std. auf dem Waſſerbad erhitzt. Die Rotfärbung zeigte an, daß eine Reaktion eingetreten war. Ich ließ das Kölbchen über Nacht geneigt ſtehen, ſaugte am anderen Morgen von wieder ausgefallenem Keton (ca. 10—15%) ab, verſetzte mit dem gleichen Volumen Alkohol und entfernte das Chloroform im Vakuum, wobei ich die Löſung auf 60—70° erwärmte.

Bei weiterem Einengen der Löſung ſcheidet ſich ein dunkles Oel ab. Durch Verreiben mit wenig Äther konnte ich drei Produkte von gelblicher Farbe erhalten, deren Schmelzpunkte 117—118°, 125—126° und 123—124° erkennen ließen, daß es ſich um dasſelbe Produkt handelte; es waren insgeſamt ca. 0,4 g Subſtanz. Durch Löſen in heißem Methylalkohol erhielt ich zwei Fraktionen:

1) ſchwer löslicher Anteil, 0,3 g orangefarbene Nädelchen Schmp. 140—141° ohne Zerſetzung.

2) leichter löslicher Anteil, knapp 0,09 g gelbe Nädelchen, Schmp. 135—136° ohne Zerſetzung.

Stickſtoffbeſtimmung:

Körper Schmp. 140°, 4,617 mg Sbſt.: 0,249 ccm N (26°, 741 mm)

$C_{28}H_{25}O_2N_5$ ber.: 15,118% N; gef.: 6,16% N

Körper Schmp. 135/6°, 2,76 mg Sbſt.: 0,405 ccm N (26°, 741 mm)

$C_{28}H_{25}O_2N_5$ ber.: 15,118% N; gef. 16,30% N

Resultat: Die Analysen zeigen, daß die Kondensation nicht zu dem erwarteten Hydrazon geführt hatte. Da ich aus dem entstandenen Oel kein kristallisiertes Produkt mehr erhalten konnte, mußte ich annehmen, daß das Keton, 10 Std. lang einer Temperatur von ca. 60—70° (Siedetemp. des Chloroforms) ausgesetzt, weitgehend zerfallen war, bezw. in anderem Sinn als erwartet, reagiert hatte, da ich ja nur ca. 15% unverändert wieder zurückerhielt.

β. Versuche, unter Einwirkung von P_2O_5 Kondensation zu erzielen bei höheren Temperaturen.

Um das bei der Reaktion im Sinne einer Hydrazon-Bildung entstandene Wasser, welches zweifellos den Kondensationsvorgang ungünstig beeinflußt, aus dem Reaktionsgleichgewicht zu entfernen und unschädlich zu machen, setzte ich nun den Lösungen immer eine kleine Menge Phosphorpentoxyd zu. Augenblicklich ging die Farbe dann in ein ganz tiefes Rot über. Das zum Lösen des Ketons und des Hydrazins verwendete Chloroform hatte ich mit Phosphorpentoxyd vorgetrocknet. Ich setzte zwei Versuche an:

3,5 g m-Nitrobenzalphenacylhydrazon, gelöst in Chloroform
3,0 g Benzylphenylhydrazin (20% Überschuß)
1,2 g Phosphorpentoxyd

1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt; und

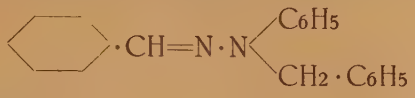
2,3 g m-Nitrobenzalphenacylhydrazin, gelöst in Chloroform
2,0 g Benzylphenylhydrazin (20% Überschuß)
0,8 g Phosphorpentoxyd

2 Std. im Bombenrohr auf 90—100° erhitzt.

Die Weiterverarbeitung der Reaktionslösungen war genau die gleiche wie bei dem vorhergehenden Versuch. Ich erhielt in beiden Fällen Körper von bräunlicher bis hellgelber Färbung in den verschiedensten Kryställformen, deren Schmelzpunkte zwischen 127° und 240° lagen. Die Analysen jedoch zeigten, daß keiner dieser Körper das erwartete Hydrazon war.

Im ersten Versuch hatte ich 20%, im zweiten 25% eines in hellgelben breiten Nädelchen und Splittern aus Alkohol kryställisierenden Produkts vom Schmp. 139° erhalten. Ein Mischschmelzpunkt, der keine Depression ergab, indentifizierte zunächst

beide Körper als die gleiche Verbindung. Die Analyse ergab, daß das m-Nitrobenzal-benzylphenyl-hydrazon entstanden war.



Stickstoffbestimmung:
4,056 mg Sbst., 0,46 ccm N (736 mm, 20° C)
$C_{20}H_{17}O_2N_3$ ber.: 12,68% N; gef.: 12,84% N.

m-Nitrobenzal-benzyl-phenylhydrazon ist in der Literatur bereits längere Zeit bekannt, kristallisiert in gelben Nadeln, ist schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, leicht in warmem Eisessig, sehr leicht in Chloroform. Nach *Minunni*[16]) schmilzt es bei 140° und entsteht durch Eintragen von m-Nitrobenzaldehyd in eine alkoholische Lösung von N-Phenyl-N-benzylhydrazin. *Ott*[17]) dagegen erhält das Produkt durch Einwirkung von m-Nitrobenzal-anilin auf N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin. Dieser Autor fand gleichfalls den Schm. 140°.

Aus diesem Grunde glaube ich, von einer ausführlicheren Beschreibung Abstand nehmen zu dürfen.

Bei keinem dieser beiden Versuche konnte Keton zurückgewonnen werden.

Diese Tatsache gab mir Veranlassung, zunächst einmal die Einwirkung des Phosphorpentoxyds auf das Keton allein zu untersuchen.

Versuch: 0,5 g m-Nitrobenzalphenacylhydrazon, gelöst in Chloroform, versetzte ich mit einer Messerspitze Pentoxyds und erhitzte 6 Std. auf dem Wasserbad. Bei gleicher Arbeitsweise wie bei den vorhergehenden Versuchen, erhielt ich 0,1 g eines kryst. gelben Produkts vom Schmp. 177—178°. Die öligen Rückstände widerstanden allen Bemühungen sie zur Kristallisation zu bringen.

Resultat: Offenbar ist also das Phosphorpentoxyd bei der Siedetemperatur des Chloroforms mit dem m-Nitrobenzalphenacylhydrazon in Reaktion getreten und hat es restlos zerstört. Da das Keton unter Zersetzung bei 147° schmilzt, so kann das

16) G. **27**, II, 237, 238.
17) M. **26**, 339.

angefallene gelbe Produkt keinesfalls mit ihm identisch sein. Da fernerhin das Keton in Alkohol schwer löslich ist, so hätte es — wenn noch unverändert vorhanden — aus der schließlich rein alkoholischen Lösung ausfallen müssen.

γ. Versuche, bei Zimmertemperatur Kondensation zu erzielen.

Nachdem bis jetzt alle Versuche, unter der Einwirkung höherer Temperaturen zum Ziele zu kommen, gescheitert waren, versuchte ich es jetzt, die Komponenten in der Kälte in Reaktion zu bringen.

Versuch: Ich machte zwei Ansätze: 1 g des m-Nitrobenzalphenacylhydrazons des Ketons in Chloroform und 0,8 g des Benzylphenyl-hydrazins (10% Überschuß), einmal mit 1 Tropfen Eisessig und einmal ohne Eisessig, ließ ich ca. 8 Std. bei Zimmertemperatur stehen und legte die Kölbchen dann geneigt, damit über Nacht ein Teil des Chloroforms ablaufen könne. Am andern Morgen verarbeitete ich dann beide Ansätze in bekannter Weise.

Resultat: Ich hatte auch bei diesen Versuchen keinen Erfolg. Im einen Fall (mit Eisessig) erhielt ich 68% Keton unverändert zurück, im andern Fall (ohne Eisessig) 60% Keton. In keinem der beiden Fälle konnte ich aus den öligen Reaktionsrückständen kryställisierte Produkte erhalten.

Somit waren alle Bemühungen, unter Verwendung der Hydrazinbase selbst, Kondensation zu erzwingen, gescheitert. Ich machte nun noch einen letzten Versuch, und zwar mit dem salzsauren Benzyl-phenylhydrazin.

Versuch: Die Mischung von 0,95 g salzsauren Benzylphenylhydrazins in möglichst wenig Chloroform-Alkohol, und 0,85 g m-Nitrobenzalphenacylhydrazons in möglichst wenig Chloroform, wird 16 Std. stehen lassen. Nach dieser Zeit war die vorher noch schön gelbe Lösung dunkelrot geworden. Weitere Behandlung erfolgte wie bekannt.

Fraktion I, schön zitronengelbes Produkt (0,5 g) vom Schmelzpunkt 137°; spielend leicht löslich in Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Alkohol. Aus Alkohol umkryställisiert, Schmp. 138—139°.

Fraktion II 0,05 g, gehört größtenteils zu I

Fraktion III wird durch Behandlung des öligen Reaktionsrückstands mit wenig Äther und einigen Tropfen Alkohols gewonnen, jedoch ist die Ausbeute denkbar gering. Schmp. 138—147°.

Fraktion IV erhielt ich, indem ich die letzten Oelreste, die sich an den Wänden des Gefäßes abgesetzt hatten, mit wenig Alkohol in Lösung brachte, und mit Äther versetzte. Nachdem dieser sich verflüchtigt hatte, goß ich von einer sehr geringen Menge der Fraktion III ab, versetzte dies Filtrat wiederum mit wenig Äther und schüttelte mit einer kleinen Messerspitze voll Tierkohle, filtrierte ab und ließ den Äther ablaufen. Die Menge des dadurch gewonnenen, schwach bräunlich gefärbten Produktes war wieder äußerst gering und schmolz zwischen 96° und 100°.

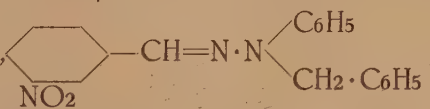
Lediglich die Fraktion I war in einer zur Analyse genügenden Menge vorhanden.

Stickstoffbestimmung Körper Schmp. 138—139°:

0,585 mg Sbst. 0,652 ccm N (21°, 737 mm)

$C_{28}H_{25}O_2N_5$ ber.: 15,11% N, gef.: 12,55% N.

Wie in einigen vorhergehenden Versuchen schon gefunden, war auch bei diesem das m-Nitrobenzal-benzylphenylhydrazon

entstanden,  , dessen N-Gehalt

12,68% beträgt. Dies wird durch obige Analyse bestätigt.

Resultat: Wie die Analyse zeigt, war also auch bei Verwendung des sauren Salzes als Hydrazin-Komponente keine Kondensation im Sinne der Theorie erfolgt.

Versuch zur Kondensation unter Anwendung von Chlorzink.

1,0 g m-Nitrobenzal-phenacyl-hydrazon, gelöst in Chloroform
0,8 g Benzyl-phenyl-hydrazin (10% Überschuß)
0,25 g Chlorzink, gelöst in Methylalkohol.

Beim Erkalten ausfallendes Keton brachte ich durch schwaches Erwärmen wieder in Lösung. Nach Zugabe des Chlorzinks färbte sich die Reaktionsflüssigkeit rotgelb. Nach ca. 4 Std. filtrierte ich von einer geringen Menge auskrystallisierten Chlor-

zinks ab, verſetzte mit dem gleichen Volumen Alkohols und ließ über Nacht geneigt ſtehen.

Fraktion I, 0,2 g eines gelben, zinkfreien Produkts, das nach öfterem Umkryſtalliſieren aus Alkohol-Chloroform und Alkohol ſchließlich konſtant bei 139° ſchmolz.

Ich verſetzte die Reaktionsflüſſigkeit mit Waſſer und conc. Ammoniak, und erhielt nach einiger Zeit

Fraktion II, 0,05 g eines derben gelben Kriſtalliſats, das ſich identiſch erwies mit Fraktion I.

Weitere Produkte konnte ich aus der öligen Reaktionsflüſſigkeit nicht mehr erhalten. Die Analyſe ergab, daß wiederum das m-Nitrobenzal-benzylphenylhydrazon $C_{20}H_{17}O_2N_3$ in ca. 14% Ausbeute entſtanden war.

Stickſtoffbeſtimmung:

3,629 mg Sbſt.: 1,417 ccm N (25°, 731 mm)

$C_{20}H_{17}O_2N_3$ ber.: 12,68% N gef.: 12,66% N.

d) m-Nitrobenzalphenacylhydrazon + p-Nitrophenyl-N-Methylhydrazin.

Das Hydrazin[18]) hatte *Brecht*[19]) mit gutem Erfolg angewandt und die Bildung von iſomeren Formen der entſprechenden Hydrazone feſtgeſtellt. Es beſtand alſo alle Ausſicht, daß dieſes Hydrazin auch mit dem von mir verwendeten m-Nitrobenzalphenacylhydrazon gute Ergebniſſe liefern würde.

Die Darſtellung des p-Nitrophenyl-N-methyl-hydrazins ſelbſt ging ohne Schwierigkeiten vor ſich[19]).

Verſuch: 0,6 g des Ketons werden in möglichſt wenig Chloroform heiß gelöſt, die Löſung von 0,4 g N-Methyl-p-Nitrophenyl-hydrazins (10% Überſchuß) in Chloroform zugefügt und 6—7 Std. auf dem Waſſerbad zum Sieden erhitzt. Nun wird die Hälfte des Chloroforms im Vakuum entfernt, mit der 1½ fachen Menge Alkohols verſetzt, und das reſtliche Chloroform noch abgedampft.

Fraktion I; 0,25 g Schmp. 129° unter Zerſetzung, feine gelbe Nädelchen.

II; 0,05 g Schmp. 122° unter Zerſetzung, gelbe Blätter.

---

18) Ciusa u. Rastelli, Gaz. chimica ital. **52**, II, 127.

19) Brecht, Diſſ. Erlangen 1937.

19) Brecht, S. 24.

III; 0,2 g Schmp. 126° unter Zersetzung, orangefarbene starke Spieße und Nadeln, dabei hellgelbes Kryſtallpulver.

IV; Schmp. 145° ſehr wenig, gelb, kryſtallin.

V; ebenfalls wenig, Schmp. 115—120° unter Zersetzung waren durch fraktionierte Trennung mit Alkohol, bezw. Benzol, noch zwei Körper gewonnen worden, die nach dem Reinigen mit einem dieſer Solventien die Schmelzpunkte 118° und 162,5° aufwieſen.

Körper vom Schmp. 118° bildet feine, hellgelbe Nadeln, während der Körper vom Schmp. 162,5° mehr in bräunlichgelben breiten Splittern kryſtalliſiert.

Ich analyſierte die drei Produkte und mußte feſtſtellen, daß leider keines davon ein Hydrazon war.

Stickſtoffbeſtimmungen:

Körper Schmp. 118°

3,204 mg Sbſt.: 0,389 ccm N (23°, 742 mm)

$C_{22}H_{20}O_4N_6$ ber.: 19,44% N gef.: 13,67% N

Körper Schmp. 129° (Zersetzung)

2,956 mg Sbſt.: 0,377 ccm N (24°, 742 mm)

$C_{22}H_{20}O_4N_6$ ber.: 19,44% N gef.: 14,31% N

Körper Schmp. 162,5°

3,875 mg Sbſt.: 0,576 ccm N (23°, 748 mm)

$C_{22}H_{20}O_4N_6$ ber.: 19,44% N gef.: 16,87% N.

Das bei dieſem Verſuch verwendete m-Nitrobenzalphenacylhydrazon (M = 283) lieferte die folgenden Analyſen.

Stickſtoffbeſtimmung:

0,8855 mg Sbſt.: 1,147 ccm N (20°, 741 mm)

$C_{15}H_{13}O_3N_3$ ber.: 14,84% N gef.: 14,72% N

Kohlenwaſſerſtoff-Beſtimmung (Mikro):

0,15045 g Sbſt.: 0,35337 g; H_2O: 0,006 g

$C_{15}H_{13}O_3N_3$ ber.: 63,6% C; gef.: 64,06% C

ber.: 4,59% H; gef.: 4,46% H.

Die Daten der Analyſe ſtimmten alſo mit denen des Ketons überein. Es ſtand noch die Möglichkeit zur Erwägung, daß im Körper vom Schmp. 129° eine Kryſtallalkohol enthaltende Form des Ketohydrazons vorlag. Dies war jedoch nicht der Fall geweſen, wie eine Gewichtsbeſtimmung vor und nach dem Trock-

nen ergab. Die fein pulverisierte Substanz erhitzte ich 1 Std. lang im Trockenschrank auf 80°:

Gewicht vor dem Trocknen: 5,400 g
Gewicht nach dem Trocknen: 5,400 g

Das Analysenergebnis findet hierdurch also eine Bestätigung und es dürfte sich bei dem Körper vom Schmp. 129° (Zers.) also tatsächlich um das *Stereo-Isomere des Ketons* handeln, das, wie ich fand, auch bei der katalytischen Einwirkung von Schwefelwasserstoff durch Umlagerung (vgl. auch *Busch, Friedenberger* und *Tischbein*, B. 57, II, 1783) entsteht.

Die Daten der oben angeführten Analysen beweisen, daß das zur Anwendung gelangte m-Nitrobenzalphenacylhydrazin vollkommen rein gewesen ist, ebenso wie auch das p-Nitrophenyl-N-Methylhydrazin, dessen Schmp. 158° mit dem von *Brecht*[20]) u. a. angegeben übereinstimmte. Das Mißlingen des Versuchs ist demnach nicht auf Unreinheit der Ausgangsmaterialien zurückzuführen.

Der Versuch brachte jedoch insofern etwas Neues, als sich das dabei entstandene Produkt vom Schmp, 129° (Zers.) identisch erwies mit dem durch Umlagerung des m-Nitrobenzalphenacylhydrazons mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Produkt vom Schmp. 128,5° (Zers.). Ein Mischschmelzpunktsversuch ergab keine Depression. Die Kryställform ist bei beiden Körpern die nämliche, es sind kanariengelbe, feine, verfilzte Nädelchen.

Stickstoffbestimmung des umlagerten m-Nitrobenzalphenacylhydrazons, Schmp. 128,5° (Zers.):

0,6101 mg Sbst.: 0,774 ccm N (20°, 739 mm)
$C_{15}H_{13}O_3N_3$ ber.: 14,84% N gef.: 14,80% N.

2. Umlagerung des m-Nitrobenzalphenacylhydrazons.

Versuch: 1 g m-Nitrobenzalphenacylhydrazon wird in der Kälte in reichlich Chloroform gelöst und mit soviel Alkohol versetzt, daß eine Wiederausfällung des Ketons eben noch unterbleibt. Sollte doch Trübung auftreten, so wird sie mit wenig Chloroform wieder beseitigt. Es wird nun 2 Minuten lang Schwefelwasserstoff (etwa 2—3 Blasen in der Sekunde) eingeleitet, und

20) Brecht, Diss. 1937, S. 25; Ciusa u. Rastelli, Gaz. chim. ital. 52, II, 127.

die Lösung über Nacht verschlossen stehen gelassen. Dann ließ ich das Chloroform abdunsten.

Auf diese Weise erhielt ich in drei Fraktionen 0,99 g eines Rohproduktes von der gleichen kanariengelben Farbe und der gleichen Kryställstruktur (verfilzte Nädelchen), wie das Keton.

Nach öfterem Umkryställisieren aus Benzol hatte es den Schmp. 128,5° unter Zersetzung[21]).

Stickstoffbestimmung:

6,101 mg Sbst.: 0,774 ccm N (20°, 739 mm)

$C_{15}H_{15}O_3N_3$ ber.: 14,84% N gef.: 14,80% N

Die Analyse bestätigt also, daß der Körper ein Isomeres des Ketons ist. Rein theoretisch gesehen, konnten bei Kondensation des m-Nitrobenzalphenacylhydrazons mit Hydrazin, weitere Isomere entstehen. Dies brachte aber gleichzeitig unvorhergesehene Komplikationen mit in den Verlauf der Reaktion, sodaß ich mich entschloß, nach Beendigung der laufenden Versuche das Keton bei meinen weiteren Arbeiten nicht mehr zu verwenden.

Ich begann die Schmelzpunktsbestimmungen bei Zimmertemperatur, und steigerte in der Minute um zwei Grad. Dabei zeigten beide Substanzen, nebeneinander erhitzt, das gleiche Verhalten: sie schmolzen unter Gasentwicklung zwischen 128,5 und 129°.

a) Versuch zur Kondensation des umgelagerten m-Nitrobenzalphenacyl-hydrazons mit p-Nitrophenyl-N-Methylhydrazin.

Ist durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Chloroform-Alkohol-Lösung des Ketons mit diesem eine Umlagerung vor sich gegangen, so kann sie sich nur nach folgender Gleichung abgespielt haben:

$$C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot N \quad \xrightarrow{\text{Schwefelwasserstoff}} \quad C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot N$$
$$\| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \|$$
$$CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH$$

I. Schmp. 147° (Zers.) II. Schmp. 128,5° (Zers.)

Dem Keton Schmp. 128,5° (zers.) käme also Formel II zu. Bei dieser Konfiguration des Ketons ist erfahrungsgemäß eine Kondensation unter Hydrazonbildung erschwert.

21) Identität dieses Produktes mit dem auf S. 38 gefundenen vom Schmp. 129°.

Verſuch: Zu 0,3 g des Ketons, gelöſt in Chloroform, werden 0,18 g Hydrazin ebenfalls in Chloroform gelöſt, gegeben. Das Reaktionsgemiſch wird nun 16 Std. bei Zimmertemperatur ſtehen gelaſſen; 2 Tropfen Eiseſſig ſollen die Kondenſation beſchleunigen. Nach der bekannten Weiterverarbeitung der Reaktionslöſung erhielt ich 0,28 g, d. h. 93,3% des Ketons unverändert zurück (Schmp. 126° Zerſ.), ſowie noch 0,09 g eines zwiſchen 138° und 140° unter Zerſetzung ſchmelzenden anderen Produktes, das ich nicht weiter unterſuchte. Reſultat: Keine Kondenſation.

b) Verſuch zur Kondenſation des umgelagerten m-Nitrobenzalphenacylhydrazons mit Phenylhydrazin.

Dieſer Verſuch zeitigte das gleiche Ergebnis wie der vorhergehende: es wurde keine Kondenſation erzielt. Ich ſetzte wie folgt an:

0,25 g m-Nitrobenzalphenacylhydrazon (Schmp. 120,5° zerſ.) gelöſt in 15 ccm Alkohol und 8 ccm Chloroform und

0,1 g (10% Überſchuß) Phenylhydrazin, gelöſt im gleichen Volumen Alkohol unter Zugabe von 1 Tropfen Eiseſſig. Beide Löſungen werden noch warm miteinander vermiſcht. Das beim Abkühlen ausfallende Produkt, 0,2 g, weiſt nach Umkryſt. aus Benzol den gleichen Schmp. auf, wie das Ausgangsketon nämlich 128,5° (Zerſ.).

c) Verſuch zur Kondenſation des umgelagerten m-Nitrobenzalphenacylhydrazons Schmp. 128,5° (zerſ.) mit Methylphenylhydrazin.

Verſuch: 0,9 g umgelagertes Keton löſte ich in ſiedendem Chloroform, gab hierzu 0,5 g Methylphenylhydrazin (10% Überſchuß) ſowie die methylalkoholiſche Löſung von 2 g Chlorzink. Ich erhielt ca. 0,5 g eines rötlichen Produktes, das nach öfterem Umkryſtalliſieren aus Alkohol bei 111° ſchmolz. Aus den letzten Ölen der Reaktionslöſung kryſtalliſierten nach längerem Stehen ſchöne, farbloſe Druſen aus, jedoch in ſehr geringer Menge. Nach dem Umkryſtalliſieren aus Alkohol hatten ſie den Schmp. 77—78°.

Stickſtoffbeſtimmung: Körper Schmp. 111°.
4,428 mg Sbſt.: 0,67 ccm (20°, 717 mm)
$C_{22}H_{21}O_2N_5$ ber.: 18,09% N; gef. 16,63% N.

Stickstoffbestimmung: Körper Schmp. 77—78°:
5,109 mg Sbst.: 0,529 ccm (20°, 735 mm)
$C_{22}H_{21}O_2N_5$ ber.: 18,09 % N; gef.: 11,67 % N.

3. Darstellung von p-Nitrobenzalphenacylhydrazon.

1,2 g gut getrocknetes Phenacylhydrazin werden in ca. 15 ccm Alkohol suspendiert und mit 3 Tropfen Essigsäure[22]) versetzt und die möglichst concentrierte Lösung von 1 g p-Nitrobenzaldehyd in Alkohol hinzufügt. Nach zweistündigem Stehen wird der bräunlichgelbe Krystallbrei abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert; Schmp. 150—151° unter Zersetzung. Das Produkt, feine gelbe Nädelchen, ist löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Benzol, spielend leicht löslich in Chloroform. Ausbeute 60% der Theorie.

Stickstoffbestimmung:
2,800 mg Sbst.: 0,378 ccm N (21,5,° 733 mm)
$C_{15}H_{13}O_3N_3$ ber.: 14,98 % N gef.: 15,0 % N.

a. Versuch zur Kondensation des Ketons mit Methylphenylhydrazin in Lösung.

Zu der noch warmen Lösung von 2 g Keton in Chloroform werden 2 g Hydrazin gegeben; das Reaktionsgemisch bleibt 16½ Std. verschlossen stehen. Ich verarbeitete es wie bekannt weiter, und erhielt 1,9 g d. i. 95% unverändertes Keton zurück, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 154° schmolz.

Resultat: Es trat keine Kondensation ein.

b) Versuch zur Kondensation des Ketons mit Methylphenylhydrazin durch Zusammenschmelzen der Komponenten.

Zu 0,05 g des im Reagensglas befindlichen p-Nitrobenzalphenacylhydrazons werden 0,05 g Methylphenylhydrazin (100%), zur besseren Durchmischung in Petroläther gelöst, gegeben, und im Schwefelsäurebad langsam erhitzt. Bei 150° trat Schmelze unter Gasentwicklung ein. Das im oberen Teil des Rohres kondensierte Wasser wurde dauernd mit Filtrierpapier entfernt. Nach dem Aufnehmen der Schmelze in Chloroform, worin sie sehr leicht löslich ist, und Zugabe des 1½ fachen Volumens Alkohol

22) Eisessig verursacht Zersetzung des Hydrazons, Busch u. Först, J. p. Ch. 119, Küspert Diss.

erhielt ich ein bräunlich-gelbes Pulver das wie das Keton bei 154° unter Zerſetzung ſchmilzt. Keine Kondenſation.

Das gleiche Ergebnis zeigte ein Verſuch, bei dem das Gemiſch der beiden Komponenten 3 Minuten lang im ſiedenden Waſſerbad erhitzt wurde. Es erfolgte keine Schmelze.

c) Umlagerung des p-Nitrobenzalphenacylhydrazons.

0,4 g des Ketons werden in Chloroform in der Kälte gelöſt und mit dem gleichen Volumen Alkohols verſetzt. Nach dem Einleiten von Schwefelwaſſerſtoff uſw., (wie S. 30 beſchrieben), bleibt die Löſung ca. 20 Std. verſchloſſen im Dunkeln ſtehen. Ich erhielt 0,3 g, alſo 75% des Ketons als umgelagertes Produkt, das bei 141° unter Zerſetzung ſchmolz.

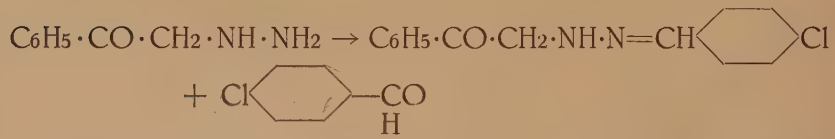
Stickſtoffbeſtimmung:

4,088 mg Sbſt.: 0,553 ccm N (21°, 730 mm)

$C_{15}H_{15}O_3N_3$ ber.: 14,84% N gef.: 14,74% N.

4. Kondenſationsverſuche mit p-Chlorbenzalphenacylhydrazon.

Darſtellung des p-Chlorbenzal-phenacylhydrazons.



0,9 g p-Chlorbenzaldehyd werden in 10 ccm abs. Alkohols gelöſt und mit 3 Tropfen Eſſigſäure verſetzt. Nun wird allmählich 1 g Phenacylhydrazin in kleinen Portionen hinzugefügt, wobei jedesmal gut zu ſchütteln iſt. Die anfänglich rote Löſung erſtarrt nach kurzer Zeit ganz plötzlich zu einem dicken Kryſtallbrei. Nun werden nochmal 2 ccm abs. Alkohols zugeſetzt und dann bis zum Sieden erhitzt. Ausbeute: 65—70% der Theorie. Faſt farbloſe feine Nädelchen mit ſchwach gelblichem Schimmer. Nach dem Umkriſtalliſieren aus Methylalkohol hatte das Produkt den Schmp. 97°; es zerfällt dabei nicht ſo ſpontan wie z. B. das m-Nitrobenzalphenacylhydrazon, ſondern erſt einige Zeit nach dem Schmelzen. Außerdem erhielt ich noch in geringer Menge einen gleichfalls ſchwach gelblichen Körper vom Schmp. 207°, welcher beim Löſen des Hauptproduktes in Methylalkohol als

Rückſtand hinterbleibt. Von einer näheren Unterſuchung desſelben nahm ich Abſtand, da es ſich, wie der hohe Schmelzpunkt zeigt, aller Wahrſcheinlichkeit nach nicht um ein Hydrazon handeln konnte.

Stickſtoffbeſtimmung:

8,203 mg Sbſt. 0,752 ccm N (19°,740 mm)

$C_{15}H_{13}ON_2Cl$ ber.: 10,29% N gef.: 10,43% N.

Wie ich durch einen weiteren Verſuch ermittelte, wird die Hydrazon-Ausbeute nicht beeinträchtigt, wenn die Kondenſation bei Zimmertemperatur vorgenommen wird, die Reaktionslöſung alſo nicht zum Sieden erhitzt wird. Auch hier entſtand das hochſchmelzende Produkt.

Kondenſation des p-Chlorbenzalphenacylhydrazons mit Methylphenylhydrazin.

0,26 g des Ketons werden in möglichſt wenig Alkohol-Chloroform gelöſt und mit 0,12 g Methylphenylhydrazin und 1 Tropfen Eiseſſig verſetzt. Nach 48-ſtündigem Stehen hatten ſich tiefrot gefärbte Kryſtalle in ſehr geringer Ausbeute aus der Löſung abgeſchieden. Ich verarbeitete die Löſung wie ſchon beſchrieben weiter, und erhielt als einziges Produkt ca. 0,07 g d. i. 18% der Theorie des oben erwähnten Körpers in rötlichen Blättchen, der nach dem Umkryſtalliſieren aus Chloroform-Alkohol bei 100° ſchmolz.

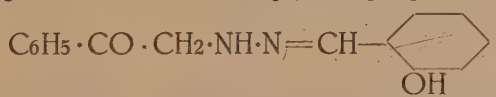
Stickſtoffbeſtimmung:

3,647 mg Sbſt.: 0,497 ccm N (24°, 739 mm)

$C_{22}H_{21}N_4Cl$ ber.: 14,9% N gef.: 15,21% N.

Eine zweite Form des Hydrazons zu finden gelang mir leider nicht, trotzdem ich den Verſuch öfter wiederholte. Ein Verſuch, die Umlagerung des p-Chlorbenzalphenacylhydrazons mit Schwefelwaſſerſtoff zu erreichen, blieb ergebnislos. Ich erhielt 100% des Hydrazons im feſten Zuſtand wieder zurück.

5. Verſuch zur Kondenſation des o-Oxybenzalphenacylhydrazons mit Methylphenylhydrazin.



o-Oxybenzalphenacylhydrazon erhielt ich nach der Vor-

ſchrift von *Buſch* und *Foerſt*[23]), welche es erſtmals darſtellten, aus Phenacylhydrazin und Salicylaldehyd in alkoholiſcher Löſung, die mit 1 Tropfen Eiseſſig angeſäuert war. Unterläßt man jedoch, entgegen der zitierten Vorſchrift, das kurze Aufſieden der Reaktionslöſung, ſo gelingt es, die Ausbeute an Ketohydrazon zu ſteigern. Analog der Vorſchrift arbeitend, bekam ich eine Ausbeute von 57%, wogegen ich, die Reaktionslöſung über Nacht im Eisſchrank ſtehen laſſend, eine ſolche von faſt 100% erhielt.

Verſuch: 0,5 g o-Oxybenzalphenacylhydrazon und 0,25 g Methylphenylhydrazin werden in der Kälte in möglichſt wenig Chloroform gelöſt und mit 1 Tropfen Eiseſſig verſetzt. Das Gemiſch bleibt 18 Std. verſchloſſen im Dunkeln ſtehen. Nach Ablauf dieſer Zeit hatte ſich aus der rötlich gefärbten Löſung noch nichts abgeſchieden. Ich entfernte nun das Chloroform im Vakuum und gab das 1½ fache Volumen Alkohols hinzu. Ich erhielt 50% Keton als I. und II. Fraktion unverändert zurück, und fand als III. und IV. Fraktion zwei Körper, die ich aus Alkohol leicht rein erhielt. III. Schmp. 70° ſehr wenig; IV. Schmp. 140—149°, 0,05 g gelbes feinkryſtallines Pulver, das ſich jedoch leider nicht als das erwartete Hydrazon erwies, wie die Analyſe zeigt:

Stickſtoffbeſtimmung:
3,167 mg Sbſt.: 0,517 ccm N (22°, 729 mm)
$C_{22}H_{22}ON_4$ ber.: 15,64% N gef.: 18,12% N.

Umlagerung des o-Oxybenzalphenacylhydrazons.

Alle Verſuche, die Umlagerung unter der Einwirkung von Schwefelwaſſerſtoff herbeizuführen, brachten keinen Erfolg.

6. Kondenſationsverſuche mit Benzalphenacylhydrazon.

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N = CH \cdot C_6H_5$$

Das Ketohydrazon wird nach *K. H. Küſpert*[24]) folgendermaßen dargeſtellt:

„1 g Phenacylhydrazin wird in 8 ccm Alkohol ſuspendiert, unter Durchſchütteln 0,75 g Benzaldehyd zugetropft und

23) J. p. Ch. **119**, 296.
24) Diſſertation 1929, Erlangen. S. 29.

zur Beschleunigung der Kondensation noch 1 Tropfen Eisessig hinzugegeben. Dabei geht das Hydrazin bald in Lösung, während nunmehr das Hydrazon zur Abscheidung kommt. Aus konz. Lösung in Benzol fällt es in farblosen Prismen an. Schmp. 94°. Ausbeute 80—90% der berechneten. Aus Alkohol krystallisiert die Substanz in Blättchen. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, löslich in Alkohol und Äther, kaum löslich in Petroläther."

Zu Anfang mißlangen mir alle Versuche, diesen Körper zu synthetisieren; wahrscheinlich ist der Zusatz von Eisessig von Übel, gegen den Phenacylhydrazin sehr empfindlich ist.

Ich fügte also den Tropfen, mehr zur Vollendung der Reaktion, erst hinzu, als das Hydrazin in Lösung gegangen war. Wesentlich ist m. E. auch ein dauerndes Umschütteln der Reaktionsflüssigkeit, und zwar so lange, bis das Hydrazon auszukrystallisieren beginnt.

Es kamen folgende Mengen in Ansatz:

1,3 g Benzalphenacylhydrazon, gelöst in ca. 18 ccm Alkohol und 4 ccm Chloroform
0,7 g Methylphenylhydrazin.

Ich teilte nun die Lösung in drei gleiche Teile und versetzte
a) mit 2—3 Tropfen Eisessig
b) mit 0,1 g Chlorzink
c) mit 0,1 g Borsäure
} gelöst in wenig Methylalkohol
und ließ ca. 18 Std. verschlossen stehen.

a) Aus diesem Teil konnte ich überhaupt kein krystallisiertes Produkt erhalten. Das entstandene Öl trotzte allen meinen Bemühungen.

b) Fraktion I, 0,1 g schwach bräunlich gefärbter Nadeln; nach Umkrystallisieren aus Alkohol Schmp. 103°
Fraktion II, wenig, Schmp. 103°

Stickstoffbestimmung Körper Schmp. 103°:

3,41 mg Sbst.: 0,41 ccm N (24°, 739 mm)
$C_{22}H_{23}N_4$ ber.: 16,32 N, gef.: 13,44 N.

Die Reaktion war also nicht den Erwartungen entsprechend verlaufen.

Die Analyse stimmte jedoch auf das Benzal-methylphenyl-hydrazon, $C_6H_5 \cdot CH=N \cdot N\langle^{CH_3}_{C_6H_5}$, $C_{14}H_{14}N_2$, ber.: 13,33% N, das sich analog wie in früheren Fällen (vergl. S. 25) das m-Nitrobenzal-benzylphenyl-hydrazon, gebildet hatte. Benzal-methylphenyl-hydrazon ist in der Literatur bekannt; die Autoren geben 104,5° und 102—102,5° als Schmp. an. Nach *Elbers*[25]) entsteht es aus Benzaldehyd und Methylphenylhydrazin und gibt, mit einem Kryställchen Chloranil in ätherischer Lösung erhitzt, eine Blaufärbung. Da auch mein Produkt diese Färbung lieferte, war der Reaktionsverlauf geklärt.

Die öligen Reste der Reaktionsflüssigkeit konnte ich nicht zur Krystallisation bringen.

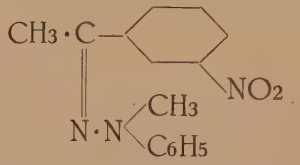
Aus c) endlich, erhielt ich nach der bekannten Methode lediglich 0,25 g des Ketons, d. i. ca. 55%. Die letzten Öle waren, wie der auftretende Geruch nach Isonitril bewies, weitgehender Zersetzung anheimgefallen und lieferten keine krystallisierten Produkte mehr.

Resultat: Das Bezalphenylhydrazon gibt wohl mit primären Hydrazinen die erwarteten Doppel-Hydrazone, wie *Busch* und *Küspert*[26]) bereits zeigen konnten, nach meinen Versuchen aber nicht mehr mit sekundären Hydrazinen.

B. Darstellung von Hydrazonen anderer Phenacyl-amine mit den gleichen Hydrazinen und Chlorzink.

1. Verwendung von m-Nitroacetophenon.

a) Darstellung des m-Nitroacetophenon-methylphenylhydrazons.[27])



Versuch: Es kommen folgende Mengen in Ansatz:

1,0 g Keton, in heißem Alkohol gelöst
0,8 g Methylphenylhydrazin (10% Überschuß)
2,0 g Chlorzink, gelöst in Methanol

25) A 227, 352.
26) J. p, Ch. **144**, 279.
27) Koenig, Dissertation Erlangen 1935, S. 33.

Nach ca. 5 ſtündigem Stehen reſultiert ein Öl von faſt roter Farbe, leicht löslich in Äther, löslich in Petroläther, ſchwer löslich in Alkohol und Benzol. Aus möglichſt conc. ätheriſcher Löſung erfolgt auf Zuſatz von wenigen Tropfen Alkohol und Reiben mit Glasſtab ſpontane Kryſtalliſation, während alle Verſuche, aus benzoliſcher Löſung eine Abſcheidung zu erhalten, ſcheiterten. Nach dem Umkryſtalliſieren aus Alkohol hat das Produkt den Schmp. 67/8°[27]). Aus Benzol erſcheint es in derben, orangeroten ſäulenförmigen Prismen, aus Alkohol, beſonders auf Zuſatz von wenig Waſſer, in hellen gefärbten Nädelchen. Eine zweite Form konnte ich trotz aller Bemühungen nicht finden.

Auch hier wieder iſt die kondenſationsfördernde Wirkung des Chlorzinks erſichtlich: in vorſtehend beſchriebenem Verſuch erhielt ich bei nur 5ſtündiger Reaktionsdauer 0,95 g Hydrazon, d. i. 53% der Theorie; in einem zweiten Verſuch, bei 13½ſtündiger Reaktionsdauer 78% der Theorie an gereinigtem Produkt, während *Koenig* (loc. cit.) bei einer Reaktionsdauer von 48 Std. und Verwendung von Eiseſſig als Kondenſationsmittel, nur 70,5% Rohausbeute findet. Es iſt zweckmäßig, wenn man die Kondenſationsprodukte, die bei Gegenwart von Chlorzink anfallen, noch vor dem Umkryſtalliſieren auf Zink prüft und event. letzteres mit NH_3 entfernt.

Stickſtoffbeſtimmung:
7,065 mg Sbſt.: 0,990 ccm N (20°, 739 mm)
$C_{15}H_{15}O_2N_3$ ber.: 15,61% N; gef.: 15,87% N.

b) Darſtellung des m-Nitroacetophenon-benzylphenyl-hydrazons.[28])

1,0 g m-Nitroacetophenon in möglichſt wenig heißem Alkohol gelöſt, und
1,3 g Benzylphenylhydrazin (10% Überſchuß)
1,0 g Chlorzink, gelöſt in Methanol.

Nach 7 Std. hatte ſich ein hellbraunes Öl abgeſchieden, welches in wenig Alkohol gelöſt wird. Auf Zuſatz einiger Tropfen Äther und Reiben mit dem Glasſtab erfolgt wiederum ſpontane Kryſtalliſation. Gelbe, ſäulenartige Prismen, die, aus Alkohol umkryſtalliſiert, bei 87° ſchmelzen. Aus der alkoholiſchen Reaktionslöſung kann nach Verdünnen mit Waſſer noch eine kleine Menge

27) Koenig, loc. cit.
28) Koenig, loc. cit.

des Produktes erhalten werden. Eine zweite Form des Hydrazons konnte ich, entgegen den Angaben *Koenigs*, auch hier nicht finden. Es ist dies möglicherweise eine Wirkung des Chlorzinks, welches demnach die Reaktion in Richtung der n-Form leitet.

Bei nur 7stündiger Reaktionszeit erhielt ich eine Ausbeute von 65% des reinen Produktes, während *Koenig* nach der dreifachen Zeit eine Rohausbeute von 91,6% erzielt, unter Anwendung von Eisessig als Kondensationsmittel.

Stickstoffbestimmung:

5,292 mg Sbst.: 0,585 ccm N (20°, 739 mm)

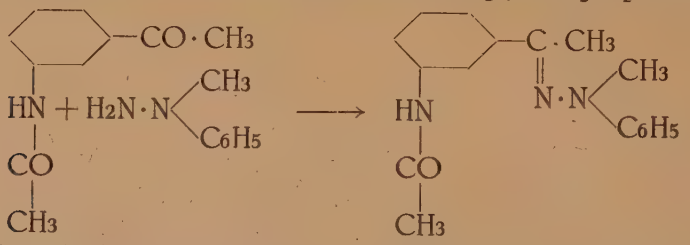
$C_{21}H_{19}O_2N_3$ ber.: 12,2% N gef.: 12,48% N.

2. m-Aminoacetophenon und Methylphenylhydrazin.

Um das Hydrazon zu erhalten, vermischte ich die alkoholische Lösung von 1 g Keton mit der methylalkoholischen Lösung von 0,5 g Chlorzink und fügte nun 1 g Hydrazin (10% Überschuß) hinzu. Aus der Reaktionsflüssigkeit gewann ich nach bekannter Methode ein helles Öl, das sich in der Kälte leicht abscheidet und in Äther löslich ist. Leider gelang es mir nicht, nennenswerte Mengen eines kryställisierten Produktes zu erhalten.

Resultat: Während *Koenig* (loc. cit.) mit diesem Keton und Phenylhydrazin das erwartete Hydrazon erhielt, scheint in meinem Fall, wo sekundäres Hydrazin zur Anwendung kommt, die Tendenz zur Hydrazon-Bildung außerordentlich gering zu sein. Diese Beobachtung machte ich im Verlauf der Arbeit noch öfter.

3. Acetyl-m-aminoacetophenon-methylphenylhydrazon.



Ich erhielt das Acetyl-m-aminoacetophenon[29]) durch Kochen des in Eisessig gelösten m-Aminoacetophenons mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad. Nach 1/2 Std. ist die Reaktion beendet und der Eisessig und das unverbrauchte Anhydrid werden

29) H. Rupe, A. Braun u. K. v. Zembruski, B XXXIV, III, 3523.

im Vakuum abdeſtilliert. Im Rückſtand befindet ſich das Keton, das aus verdünntem Alkohol rein erhalten wird. Es bildet weiße Prismen oder Nadeln die bei 128—129° ſchmelzeu.

Zur alkoholiſchen Löſung von 1 g Keton werden 0,7 g Hydrazin (10% Überſchuß) und 0,5 g Chlorzink, gelöſt in Methylalkohol, gegeben. Nach ca. 20ſtündigem Stehen wurde von dem entſtandenen gelblich-braunen Öl abgegoſſen; ein aus der mit Petroläther verſetzten benzoliſchen Löſung dieſes Öls entſtandener amorpher Niederſchlag erwies ſich als zinkhaltig (Probe auf dem Platinblech). Aus der mit wenig Äther verſetzten concentrierten alkoholiſchen Löſung des Öls ſchieden ſich orangefarbene Druſen ab, die aus ſtrahlenartig angeordneten Nädelchen beſtanden. Auf dieſe Weiſe wurde 1 g dieſes Produktes erhalten, welches nach dem Umkryſtalliſieren aus Methanol bei 141° ſchmolz. Einige der ſehr großen derben Kryſtalle ſind von mehr rötlicher Farbe; in pulveriſiertem Zuſtand liefern ſie aber den gleichen Schmelzpunkt wie die übrigen.

Es gelang mir nicht eine zweite Form des Hydrazons zu finden. Vermutlich lenkt auch hier das Chlorzink die Reaktion in Richtung der ſtabileren Form.

Stickſtoffbeſtimmung:

3,815 mg Sbſt.: 0,496 ccm N (17°, 747 mm)

$C_{17}H_{19}ON_3$ ber.: 14,94% N, gef.: 15,04% N.

4. m-Nitrophenacyl-p-toluidin-methylphenylhydrazon.

Bei der Darſtellung[30]) des m-Nitrophenacyl-p-toluidins geht man vom m-Nitro-phenacylbromid, das man durch Nitrierung von Phenacylbromid mit rauchender Salpeterſäure erhält[31]), und p-Toluidin aus. Beide Komponenten werden in alkoholiſcher Löſung mit 1 Tropfen Eiseſſig zur Reaktion gebracht. Es iſt vorteilhaft, die Kondenſation unter Waſſerkühlung vor ſich gehen zu laſſen, denn die dabei auftretende recht beträchtliche Wärmetönung kann ſehr leicht den Eintritt eines zweiten Phenacyl-Reſtes begünſtigen, ſodaß Di-m-Nitrophenacyl-p-toluidin als läſtiges Nebenprodukt entſtehen würde.

---

30) E. Schmidt, Diſſertation Erlangen 1934, S. 19f.

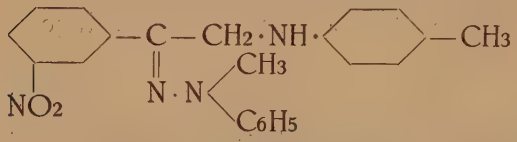
31) Hunnius, B X, 2008.

Ich erhielt das Hydrazon, den *Schmidt*'schen Angaben gemäß in ca. 80% Ausbeute. Aus Benzol (loc. cit.) haben die schön gelben Nadeln den Schmp. 146°, wobei die rote Schmelze geringe Gasentwicklung zeigt, die aber schon nach einiger Zeit in sehr stürmische Zersetzung übergeht. Ich fand, daß das Produkt mit Benzol krystallisiert. Trotz häufigen Umkrystallisierens aus Benzol erhielt ich anfangs immer nur 138—139°, obwohl die Probe vorher auf Ton getrocknet war. Nachdem ich dann ca. 1/2 Std. bei 90° im Trockenschrank erwärmt hatte, fand ich eine Gewichtsdifferenz:

vor dem Trocknen 0,4020 g Substanz
nach dem Trocknen 0,3724 g Substanz

Gewichtsverlust 0,0296 g, entsprechend ca. 1/4 Mol Benzol. Diese getrocknete Probe ergab nunmehr sofort den Schmp. 146°.

Um das m-Nitrophenacyl-p-toluidin-methylphenylhydrazon



darzustellen, vermischte ich Chloroform-Alkohol-Lösungen beider Komponenten und untersuchte nun die Einwirkungen verschiedener Kondensationsmittel.

Kondensation mit Chlorzink.

1,5 g m-Nitrophenacyl-p-toluidin werden in möglichst wenig Chloroform heiß gelöst, hierauf mit etwa 1/3 des Volumens Alkohol sowie 0,75 g Methylphenylhydrazin (10% Überschuß) versetzt und zum Schluß die methylalkoholische conc. Lösung von ca. 0,1 g Chlorzink hinzugefügt. Etwa 1/3 des Ketons war nach kurzer Zeit wieder ausgefallen; ich brachte es durch Erwärmen wieder in Lösung und ließ nun über Nacht stehen. Nachdem ich das Chloroform im Vakuum abdestilliert hatte, versetzte ich die alkoholische Lösung mit dem ca. 1 1/2 fachen ihres Volumens an Wasser, und soviel conc. Ammoniak, daß die Lösung stark darnach riecht (etwa 5 Tropfen); auf diese Weise wird alles Zink als Ion in Lösung gehalten. Trotzdem aber ist jeder Niederschlag auf dem Platinblech auf Zn zu prüfen. Ist dieses tatsächlich noch anwesend, so krystallisiert man nochmal aus ca. 70%igen Alkohol, den

man mit einigen Tropfen conc. Ammoniak verſetzt. Die ſtarke, hellgelbe Trübung konnte ich unter Eiskühlung zur Kryſtalliſation bringen:

Fraktion I, gelbe-ſchwach bräunliche Nädelchen, 1,0 g, Schmp. 157°, umkryſtalliſiert aus Alkohol. Ausbeute 44% der Theorie.

Aus der Reaktionslöſung fiel noch eine geringe Menge eines bei 146° ſchmelzenden, gelben Produktes an, das ich auch bei einem anderen Verſuch erhielt, jedoch, wie dort erwähnt, nicht das geſuchte Hydrazon iſt. Lediglich der Körper vom Schmp. 157° iſt, wie die Analyſe beweiſt, die eine mögliche Form des Hydrazons; die andere oder die Racematform zu finden, gelang mir weder in dieſem, noch in den folgenden Verſuchen. Da die Reaktionslöſung bereits nach kurzem Stehen durch den eigenartig widerwärtigen Geruch die Bildung von Iſonitril anzeigt, kann dieſes negative Reſultat eigentlich nicht überraſchen: wie bei den Verſuchen mit einigen andern Ketonen ebenfalls ſchon beobachtet, iſt auch hier das Keton weitgehender Zerſetzung anheimgefallen, ſodaß nur die ſtabile, ſich am leichteſten bildende Form des Hydrazons entſtand.

Stickſtoffbeſtimmung: (157°)

3,938 mg Sbſt.: 0,519 ccm N (23°, 727 mm)

$C_{22}H_{22}O_2N_4$ ber.: 14,97% N gef.: 14,54% N

Einige weitere Verſuche unter geringer Variation der Bedingungen ergaben wieder die Hydrazon-Form Schmp. 157°, deren Identität mit dem vorher gefundenen Körper ich durch Analyſen und Miſchſchmelzpunktsbeſtimmungen hinreichend ſicherſtellte.

Verſuch ohne Chlorzink.

Das Chloroform-Alkohol-Gemiſch von 0,4 g m-Nitrophenacyl-p-toluidin und 0,2 g Methylphenylhydrazin (10% Überſchuß) wird 2 Std. auf dem Waſſerbad zum Sieden erhitzt und bleibt nun 60 Std. lang verſchloſſen im Dunkeln ſtehen. Nach dieſer Zeit hatten ſich ca. 82% des Ketons als orangegelber Kryſtallbrei aus der Löſung abgeſchieden. Nach dem Entfernen des Chloroforms im Vakuum konnte ich noch ca. 0,1 g eines Produktes iſolieren, das in Form von roten Nädelchen abgeſchieden wurde und nach dem Umkryſtalliſieren aus Alkohol bei 146° ſchmolz. Daß dieſer Körper nicht das Keton, das einen Stickſtoff-

gehalt von 10,37% hat, sein kann, geht aus der folgenden Analyse hervor.

Stickstoffbestimmung Prod. 146°:

3,707 mg Sbst.: 0,581 ccm N (19°, 731 mm)

gef.: 17,62% N ber.: { für Hydrazon 14,97% N $C_{22}H_{22}O_2N_4$ / für Keton 10,37% N $C_{15}H_{14}O_3N_2$

Resultat: Bei diesem Versuch entstand das oben beschriebene Hydrazon vom Schmp. 157° überhaupt nicht.

Versuch unter Verwendung von Eisessig als Kondensationsmittel.

Es kommen zur Reaktion in heißgesättigter Chloroform-Lösung:

1,5 g m-Nitrophenacyl-p-toluidin

und 0,75 g Methylphenylhydrazin, 1 Tropfen Eisessig.

Nach 6stündigem Kochen bleibt das Gemisch über Nacht stehen. Am andern Morgen waren 40% des Ketons wieder auskrystallisiert. Ich verfuhr wie üblich und erhielt als II. Fraktion ca. 0,25 g, d. i. 4,5% Ausbeute an Hydrazon der bereits bekannten Form vom Schmp. 157°; als III. Fraktion 0,3 g eines bei 142° schmelzenden, gelben Krystallisats. Die Analyse hatte folgendes Ergebnis:

3,195 mg Sbst.: 0,461 ccm N (24°, 730 mm

$C_{22}H_{22}O_2N_4$ ber.: 14,97% N gef.: 15,93% N, also rund 1% zuviel Stickstoff. Um der Reaktionslösung auch die letzten Produkte zu entziehen, versetzte ich sie mit dem gleichen Volumen Wasser, schüttelte einige Male mit Äther aus und ließ nach dem Trocknen mit Pottasche die Lösung langsam verdunsten. Auf diese Weise erhielt ich nochmals 0,05 g des oben analysierten Körpers vom Schmp. 142° in gelblich-braunen Blättchen. Nach mehrtägigem Stehen der Reaktionslösung, welche nun ein dunkles, zähes Öl bildete, trat Isonitrilgeruch auf und trotz aller Bemühungen konnte ich keine Krystallisation mehr erzielen.

5. Phenacyl-methylanilin.

a) Versuch in Lösung.

Darstellung des Ketons, Schmp. 120°.

Nach *Busch* und *Hefele*[32]) erhält man Phenacyl-phenyl-me-

32) J. pr. Ch. 83, 450.

thyl-amin wenn man Monomethylanilin mit Bromaceto-phenon in Alkohol zuſammenbringt. Die Verbindung

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2Br + CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_5 \longrightarrow$$

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}$$

bildet, aus Alkohol gereinigt, gelbe glänzende Täfelchen vom Schmp. 120° die ſich nach einiger Zeit etwas grünlich färben.

1,0 g Phenacyl-phenyl-methyl-amin, gelöſt in abſ. Alkohol
0,6 g Methylphenylhydrazin (10% Überſchuß)
1 Meſſerſpitze Chlorzink, gelöſt in Methylalkohol.

Das Reaktionsgemiſch wurde 3½ Std. auf dem Waſſerbad erwärmt, wobei ich Ammoniak-Entwicklung feſtſtellen konnte; es war alſo bereits eine Zerſetzung des Hydrazins eingetreten. Nach der üblichen Behandlungsweiſe mit Waſſer und conc. Ammoniak erhielt ich als einzige Fraktion 0,8 g eines schwach gelb gefärbten Produktes, das in Blättchen kryſtalliſierte und nach öfterem Umkryſtalliſieren aus Ligroin den Schmp. 120° zeigte. Durch Schmelzpunkt und Analyſe konnte ich einwandfrei nachweiſen, daß das Produkt unverändertes Keton war.

Stickſtoffbeſtimmung:

4,164 mg Sbſt.: 0,249 ccm N (17°, 722 mm)
$C_{15}H_{15}ON$ ber.: 6,22% N gef.: 6,68% N

b) Verſuche zur Kondenſation durch Zuſammenſchmelzen der Komponenten.

Ich führte zwei Verſuche durch. Im einen Fall erhitzte ich das trockene Reaktionsgemiſch 10 Min. lang auf 100°, im anderen Fall ebenſo lange auf 115°. In beiden Fällen entwickelte ſich aus der klaren gelben Schmelze in langſamer Blaſenfolge Ammoniak (Salmiak-Probe). Geringe Tröpfchenbildung in den kalten Teilen der Reagenzrohre ließen mich vermuten, daß Reaktion eingetreten ſei. Der weitere Verlauf der Verſuche, welche nach Behandeln der wieder erſtarrten Schmelze mit Chloroform und Alkohol die geſamte angewandte Menge des Ketons wieder zurücklieferten, überzeugte mich jedoch, daß dies nicht der Fall ſein konnte.

Reſultat: Phenacylamine des Typs

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}$$

kondenſieren mit ſekundären Hydrazinen alſo überhaupt nicht mehr, wohl aber, wie *Buſch*[33]) zeigte, mit primären Hydrazinen unter Bildung der erwarteten Hydrazone.

Vorliegende Arbeit wurde im Inſtitut für angewandte Chemie zu Erlangen angefertigt.

---

33) Buſch und Hefele, J. pr. Ch. 83.

Zum Schluß ist es mir tiefes Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer, dem

Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. M. Busch

besonders an dieser Stelle für die äußerst wertvolle Unterstützung, die er mir durch Rat und Tat in jeder Hinsicht bei der Ausführung der Arbeit hat zuteil werden lassen, meinen ganz ergebensten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 21. September 1908 wurde ich geboren zu Lauf a. P. als Sohn des Fabrikbeſitzers Dipl. Ing. Robert Buchner und ſeiner Ehefrau Anna, geb. Meier. Nach dem Beſuch der Volksſchule trat ich in das Real-Reformgymnaſium Nürnberg über und erhielt dort im Frühjahr 1927 das Reifezeugnis. Ich immatrikulierte mich im Sommerſemeſter 1927 an der Techniſchen Hochſchule zu München, um Chemie zu ſtudieren. Im Jahre 1931 überſiedelte ich an die Univerſität Erlangen und ſetzte hier am Inſtitut für angewandte Chemie mein Studium fort. Ich legte dort im Juli 1934 das zweite Verbandsexamen ab, und bin ſeither mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit beſchäftigt geweſen